Die Bestimmung kleiner Wasserstoff-Ionen-Konzentrationen aus der Intensität des Reststroms.

INAUGURAL-DISSERTATION

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

GENEHMIGT

VON DER PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

FRIEDRICH-WILHELMS-UNIVERSITÄT

ZU BERLIN.

ACAD. LAUR. BIBL.

Von

Ludwig R. Fresenius
aus Wiesbaden.

Tag der Promotion: 29. Juli 1911.

295

Referenten:

Prof. Dr. **Nernst.**

Prof. Dr. **Gabriel.**

Emil Ebering, Berlin NW. 7, Mittelstr. 39.

Meinen lieben Eltern

Inhaltsangabe.

Einleitung.
A. Vorbetrachtung.
Die Reststromgleichungen.
Folgerungen aus denselben.
B. Experimenteller Teil.
1. Versuchsanordnung.
2. Versuche mit HCl und $Ba(OH)_2$.
a) Ausgestaltung der Methode und Angabe der möglichen Empfindlichkeit.
b) Vergleich mit Potentialmessungen.
c) Bedeutung des linearen Verlaufs der Neutralitätspunktkurven.
d) Veränderungen des Salzgehaltes.
3. Versuche mit $C_2H_4O_2$ und NH_4OH
a) in KCl-Lösung,
b) in $NaC_2H_3O_2$-Lösung.
C. Praktische Anwendung.
Versuche zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Phenolphtaleins.
Zusammenfassung.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41535712_0171

In ihrer Arbeit „Zur Theorie des Reststroms“ wiesen Nernst und Merriam[1] darauf hin, daß sich voraussichtlich die Reststromerscheinungen verwenden ließen, um auf sie eine Methode zur Bestimmung des Neutralitätspunktes zu gründen. Sie vermuteten, daß ein hierauf beruhendes Verfahren die gewöhnliche Titration und auch die Potentialmessungen an Empfindlichkeit wesentlich übertreffen könnte.

Auf Anregung von Herrn Professor Nernst unternahm ich es, nachdem inzwischen unsere Kenntnisse der in Betracht kommenden Erscheinungen vermehrt und vertieft worden sind, diesem Gedanken genauer nachzugehen und zu untersuchen, ob und in welchen Fällen eine derartige Methode von Nutzen sein kann.

Vorbetrachtung.

Den Ausgangspunkt meiner ganzen Versuche bilden die schon von Nernst und Salomon[2] aufgestellten quantitativen Beziehungen für die Intensität des Reststroms, welche später für den Fall saurer und alkalischer Lösungen von

1. Zeitschrift für physikalische Chemie **53**, 235 (1905). Vgl. auch die Dissertation Merriams, Göttingen 1905. Daselbst befindet sich eine ausführliche Literaturangabe aller früher erschienenen Arbeiten.

2. Zeitschrift f. physik. Chem. **24**, 55 (1897) und **25**, 365 (1898).

Eucken[3] eingehend untersucht sind und gestatten, alle Erscheinungen zu übersehen und exakt zu formulieren. Die hier vorliegende Arbeit konnte deshalb nur eine Bestätigung dieser Theorie und eine gewisse Erweiterung der methodischen Kenntnisse, nicht aber wesentlich neue theoretische Ergebnisse erwarten lassen.

Als Reststrom bezeichnet man bekanntlich den sehr schwachen Strom, der einen elektrolytischen Trog im stationären Zustande noch durchfließt, auch wenn die angelegte elektromotorische Kraft nicht größer als die Gegenkraft der eintretenden Polarisation ist. Wie Helmholtz[4] zuerst erkannte und begründete, kommen solche Ströme dadurch zustande, daß infolge des Stromdurchgangs ein Konzentrationsgefälle im Elektrolyten entsteht, das seinerseits osmotische Kräfte erzeugt und ein Diffusionsgefälle ausbildet. Hierdurch wird eine fortwährende Depolarisation ermöglicht, deren Größe ebenso wie die Intensität des beobachteten Stromes von der jeweiligen Diffusionsgeschwindigkeit abhängt. Welchen der vorhandenen Ionen oder Molekelarten die Rolle des Depolarisators zufällt, hängt ganz von den Versuchsbedingungen ab. In dem von Helmholtz betrachteten Falle eines Knallgasvoltameters waren es z. B. die gelösten H_2- bezw. O_2-Moleküle, die an die mit O′ bezw. H′ beladenen Elektroden diffundierten und dort Wasserbildung ermöglichten. Die im folgenden betrachtete Erscheinung entspricht dem von Salomon untersuchten Vorgang an für das Kation reversiblen Elektroden bei Anwesenheit von überschüssigem Salz mit gleichem Anion. Es tritt dann in der

3. Ebenda **59**, 372 (1907).

4. Gesammelte Abhandlungen I, S. 823 und 840.

Nähe der Kathode Verarmung an Kationen ein und sobald die Polarisation gleich der Klemmspannung geworden ist, besteht ein „Grenzstrom“[5], welcher lediglich durch die herandiffundierenden Kationen unterhalten wird.

Durch die auf Vorschlag Nernsts erfolgte Verwendung rotierender Elektroden gelang es in der Folge, die Salomonschen Beziehungen auch experimentell zu verifizieren. Meine Versuche schließen sich ganz an die Euckens an und sind wie diese, auf folgende Voraussetzungen gegründet.

1. Einer kleinen rotierenden Kathode steht eine große und deshalb unpolarisierbare Anode gegenüber.

2. Das Diffusionsgefälle wird auf eine der Kathode adhärierende Schicht beschränkt, deren Dicke eine Funktion der Rührgeschwindigkeit ist.

3. Die Elektroden werden dauernd von Wasserstoff umspült.

4. In der Lösung ist ein großer Ueberschuß an Neutralsalz vorhanden. Der Potentialabfall in der Lösung kann daher vernachlässigt werden und man kann, sobald der Grenzstrom erreicht ist, mit großer Annäherung Polarisation gleich Klemmspannung setzen.

Eucken schickt den Ableitungen seiner Gleichungen ausführliche qualitative Betrachtungen über die Beschaffenheit des Konzentrationsgefälles in der Diffusionsschicht voraus. Auf Grund der gemachten Voraussetzungen ergeben sich zwei Grenzfälle für den Verlauf des Vorgangs.

a) Bei niedrigeren Spannungen ist das Konzentrationsgefälle mäßig steil. Der Stromtransport wird ausschließ-

5. Brunner, Zeitschr. f. phys. Chemie **56**, 321 (1906).

lich durch die H·-Ionen bewirkt. Sobald die Spannung so hoch ist, daß die H·-Ionen größtenteils an der Elektrode entladen werden, tritt bei weiterer Erhöhung der Spannung keine weitere Zunahme der Stromstärke ein. Diese Erscheinung läßt sich vergleichen mit dem unter dem Namen „Sättigungsstrom“ bekannten Vorgang bei der Elektrizitätsleitung der Gase.

b) Bei noch weiterem Wachsen der Spannung tritt ein neuer Vorgang ein. An der Kathode bildet sich Alkali [sog. Alkalipolarisation]. Da die Alkalikonzentration dann mit wachsender Spannung stark zunimmt und daher der Widerstand der Diffusionsschicht erheblich vermindert wird, nimmt die Stromstärke mit wachsender Spannung beträchtlich zu. Bei alkalischen Lösungen fällt die unter a) erwähnte Erscheinung fort und man hat von vorneherein das dem Fall b) entsprechende Verhalten. [Siehe Fig. 1.]

Die quantitativen Beziehungen ergeben sich nun durch Integration der Nernstschen Ionenbewegungsgleichungen. Berücksichtigt man, daß die K·- und Cl′-Ionen im stationären Zustande als ruhend gedacht werden müssen, so nehmen diese Gleichungen folgende Gestalt an:

Bezeichnungen:

Es bedeuten:

I die Stromstärke
U die abs. Geschwindigkeit des Kations
V die abs. Geschwindigkeit des Anions
R die Gaskonstante
T die abs. Temperatur
q die Oberfläche der Kathode

C_0 die Konzentrationen im Elektrolyten
C_k die Konzentration an der Kathode
φ die Potentialfunktion
x die Entfernung von der Kathode
δ die Dicke der Diffusiionsschicht
ν das elektrochemische Aequivalent
E die Klemmspannung
P die Polarisation
$\beta = E - P$.

Fall a.

für die H^+-Ionen (Konz. c):

$$URT\frac{dC}{dx} + Uc\frac{d\varphi}{dx} = \frac{I\nu}{q}$$

für die K^+-Ionen (Konz. C′):

$$RT\frac{dC'}{dx} + C'\frac{d\varphi}{dx} = 0$$

für die Cl'-Ionen (Konz. C″):

$$RT\frac{dC''}{dx} - C''\frac{\varphi}{dx} = 0$$

Wie im einzelnen von Jahn und Salomon gezeigt wurde, läßt sich, da die Bedingung $c + C' = C''$ besteht, hieraus C″ als Funktion von I berechnen, wenn man für $x = 0$; $C'' = C''_k$ setzt. Mit Hilfe dieses Wertes C″ erhält man folgenden Ausdruck[6] für I:

$$I = \frac{2C''_k\,(c_k - c_0)}{c_0 - 2C''_k} \cdot \frac{URTq}{\delta\nu}$$

6. In der Originalarbeit fehlt infolge eines Druckfehlers der Faktor 2 im Nenner.

$$x = o \quad c = c_k$$
$$x = \delta \quad c = c_0$$

Ist c_0 sehr klein gegen C''_k d. h. ist erheblicher Ueberschuß an Neutralsalz vorhanden, so kann man schließlich schreiben:

$$I = \frac{URTq\,(c_0 - c_k)}{\delta v}$$

c_k läßt sich mit Hülfe der Nernstschen Formel für die Polarisation eliminieren.

$$P = 0{,}058 \ln \frac{c_0}{c_k}$$

Setzt man endlich $P = E - \beta$, so folgt:

$$\text{a.} \quad I = \frac{URTqc_0}{\delta v}\left[1 - 10^{-\frac{E-\beta}{0{,}058}}\right]$$ [7])

Streng genommen kann erst bei unendlich großem Ueberschuß von Neutralsalz c_0 gegen C_k'' vernachlässigt werden. Praktisch ist es aber, wie Eucken eingehend nachweist, schon bei etwa zehnfachem Ueberschuß möglich.

Fall b.

Erhebliche Spannungen oder alkalische Lösungen.

Die Ionenbewegungsgleichungen lauten dann:

für die OH'-Ionen (Konz. c'):

$$-VRT\frac{dc'}{dx} - Vc'\frac{d\varphi}{dx} = \frac{I_v}{q}$$

---

7. Experimentell findet man stets kleinere Werte als 0,058. Für die folgenden Betrachtungen ist das aber gleichgültig, da das zweite Glied stets verschwindet. Eine entsprechende Gleichung findet sich auch bei Haber und Russ. Zeitschr. f. ph. Ch. **47**, 257 (1904).

für die K·-Ionen (Konz. C′):

$$- RT \frac{dC'}{dx} + C' \frac{d\varphi}{dx} = 0$$

für die Cl′-Ionen (Konz. C″):

$$- RT \frac{dC''}{dx} - C'' \frac{d\varphi}{dx} = 0$$

In analoger Weise erhält man daraus die Beziehung:

$$I = \frac{VRTq}{\delta\nu} [c'_k - c'_0]$$

$$c'_k = c'_0 10^{\frac{P}{0{,}058}}$$

$$\text{b.} \quad I = \frac{VRTqc'_0}{\delta\nu} \left[10^{\frac{P}{0{,}058}} - 1 \right]$$

Für das Verhalten einer sauren Lösung ergibt sich aus Gleichung a folgendes: Da β sehr klein ist, d. h. da man im wesentlichen Polarisation gleich Klemmspannung setzen kann, verschwindet das zweite Glied des Ausdrucks, sobald E einen gewissen Wert (etwa 0,15 Volt) erreicht hat. Die Stromstärke des dann bestehenden „Grenzstroms“ ist von der Spannung vollkommen unabhängig; sie wird bedingt durch c_0, die Konzentration der H· im Elektrolyten, ferner von δ, das mit wachsender Rührgeschwindigkeit abnimmt.

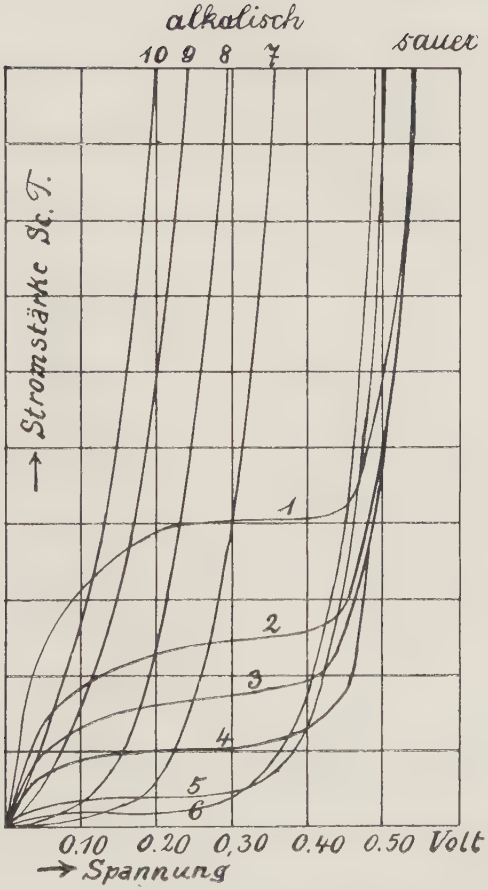
Wird mit weiter wachsender Spannung das Konzentrationsgefälle immer steiler, so verschwinden die H·-Ionen fast vollkommen aus der Diffusionsschicht und der Vorgang wird durch Gleichung b bestimmt. Diese Gleichung, welche für alkalische Lösungen von vornherein gilt, besagt (unter der Voraussetzung, daß E nahezu gleich P ist), daß die Strom-

stärke mit wachsender Klemmspannung logarithmisch ansteigt. Außerdem aber ist I abhängig von c_0' der Konzentration der OH'-Ionen in der Lösung.

Für die Gestalt der Stromspannungskurven (E Abszisse, I Ordinate) folgt hieraus, daß diese in saurer Lösung zunächst steil ansteigen, dann, sobald $10^{-\frac{E.}{0{,}058}}$ neben 1 verschwindet, parallel zur Abszissenachse verlaufen und schließlich, wenn I durch Gleichung b bestimmt wird, wieder steil ansteigen. Die Stromspannungskurven einer alkalischen Lösung haben die Form einer ansteigenden logarithmischen Kurve. Fig. 1 gibt ein Bild einer derartigen Kurvenschar. Wie man sieht, zeigt sich ein charakteristischer Unterschied zwischen alkalischen und sauren Lösungen. Bei Betrachtung der sauren Kurven könnte man den Uebergangspunkt Grenzstrom-Expotentialfunktion für einen Zersetzungspunkt halten. Die äußere Erscheinnug ist in der Tat dieselbe, die Ursache aber lediglich die geschilderte Veränderung der Verhältnisse innerhalb der Diffusionsschicht.

Außer von E sind in beiden Fällen die I-Werte abhängig von c_0 bezw. c_0'. Je niedriger diese Werte sind, um so kleiner wird I. Eine neutrale Lösung, in welcher beide ihr Minimum haben, muß deshalb die niedrigsten Werte des Reststroms liefern. Auf dieser Tatsache beruht die hier untersuchte Verwendung der Erscheinung.

Am besten läßt sich dies durch eine graphische Darstellung veranschaulichen. Nimmt man wieder die I-Werte zur Ordinate, zur Abszisse aber die Werte für c_0 und c_0',



H· = 1. 10^{-3}; 2. 6 10^{-4}; 3. 5 10^{-4}; 4. 3 10^{-4}; 5. 8,3 10^{-5}; 6. 2 10^{-7}

OH′ = 7. 8,3 10^{-6}; 8. 3 10^{-4}; 9. 4,2 10^{-4}; 10. 7 10^{-4}

Fig. 1.

so erhält man, wenn man alle bei einer bestimmten Spannung gemessenen Reststromwerte einträgt, eine Stromkonzentrationskurve, die im folgenden stets als Neutralitätspunkt-(NP.-)Kurve bezeichnet wird.

Die Darstellung in Fig. 2 ist so angeordnet, daß im Anfangspunkt des Koordinatensystems $c_0 = c_0'$ ist. Hier im Neutralitätspunkt liegt das Minimum der I-Werte. Eine analoge Kurve findet sich schon bei Merriam. Die für eine praktische Verwendung unbedingt erforderliche Voraussetzung, daß das so erhaltene Intensitätsminimum auch wirk-

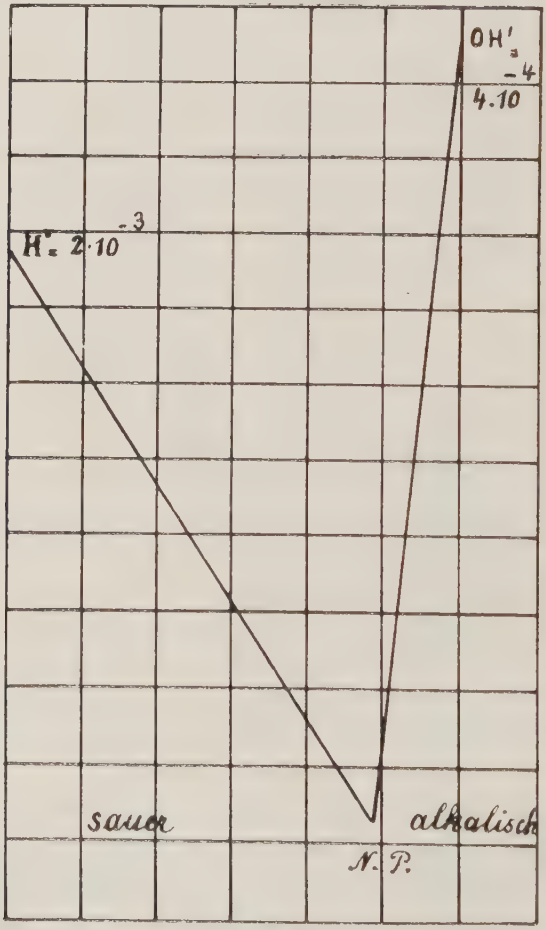


Fig. 2.

lich am Neutralitätspunkt liegt, ist aber an das Innehalten gewisser Bedingungen geknüpft, die sich, wie Eucken zuerst gezeigt hat, ebenfalls aus den Reststromgleichungen ableiten lassen. Diese lassen ohne weiteres erkennen, daß es nicht gleichgültig sein kann, welche konstante Spannung man der Untersuchung zugrunde legt. Das Konzentrationsgefälle innerhalb der Diffusionsschicht ist um so steiler, je größer E ist; der dadurch bewirkte Uebergang des Stromtransportes an die OH'-Ionen auch in einer sauren Lösung wird um so früher eintreten, je niedriger die Konzentration der $H^{\cdot}$-Ionen c_0 im ganzen ist. Der Uebergang zur Expotentialfunktion nach Gleichung b tritt also bei kleinem c_0 schon bei niedrigeren Spannungen ein, als bei an $H^{\cdot}$ reichen Lösungen. Hiermit verbunden ist ein Steigen der Stromstärke mit der Spannung, was dann so zum Ausdruck kommt, daß die Stromstärke unter diesen Umständen trotz kleinerem c_0 größer ist als für Lösungen, die infolge ihrer größeren $H^{\cdot}$-Konzentration noch die Bedingungen der Gleichung a erfüllen. In den Neutralitätspunktkurven entspricht dem bei höheren Spannungen eine Verschiebung des Minimums in das saure Gebiet hinein (vergl. Fig. 4).

Bei sehr niedrigen Spannungen findet sich umgekehrt eine Verschiebung des Minimums in das alkalische Gebiet. Da die $H^{\cdot}$-Konzentration einer neutralen Lösung ja nicht null, sondern noch durch die Dissoziation des Wassers bestimmt ist, muß auch einer solchen noch ein Reststrom von meßbarer Intensität zukommen.

Das von P bezw. E abhängige Wachsen der Stromstärke in einer alkalischen Lösung nach Gleichung b geht aber wegen der zweiten Glieder anfangs sehr langsam vor

sich. Die Stromspannungskurven fallen, wie Fig. 1 zeigt, bei sehr niedriger Spannung fast mit der Abszissenachse zusammen. Es muß unter diesen Umständen zum mindesten eine gewisse Verflachung des Minimums eintreten. In einigen Fällen ließ sich eine wirkliche Verschiebung konstatieren.

Sind Spuren von Verunreinigungen im Elektrolyten vorhanden (gelöstes O_2 usw.), so macht sich deren depolarisierender Einfluß naturgemäß bei niedrigen Spannungen und in neutralen Lösungen am stärksten geltend. Es läßt sich dann auch in diesen noch ein etwas stärkerer Reststrom konstatieren und die dadurch bewirkte Verschiebung des Minimums superponiert sich der durch die Ionen des reinen Wassers verursachten. Bei den NP-Kurven der Fig. 4 für 0,05 und 0,10 Volt ist das deutlich zu erkennen. Auch bei Berechnung beliebiger $H^{\cdot}$-Konzentrationen aus der Grenzstromintensität ist zu bedenken, daß die gefundenen Werte stets um die der neutralen Lösung entsprechende $H^{\cdot}$-Konzentration zu hoch sein müssen (praktisch ist dies fast stets zu vernachlässigen, vergl. indessen das S. 34 Bemerkte).

Im Verlauf der Untersuchungen gelang es, alle Verunreinigungen soweit auszuschließen, daß sich der Einfluß dieser geringen $H^{\cdot}$-Mengen aus der Form der NP-Kurve im Alkalischen deutlich erkennen ließ (vgl. S. 57, wo das zweite Glied der Beziehung zwischen der OH'-Konzentration und der Stromstärke dem Rechnung trägt). Zusammenfassend läßt sich daher als Ergebnis dieser Betrachtungen der Gleichungen sagen, daß ein deutlich ausgeprägtes Minimum in den NP-Kurven zwar stets zu erwarten ist, daß dieses Minimum aber nur in einem bestimmten Spannungsgebiet dem wahren NP. entsprechen kann. Lage und Umfang dieses

Intervalls sind auch von den äußeren Bedingungen, besonders dem Verhältnis der Elektrodengrößen, abhängig. Für die im folgenden beschriebene Versuchsanordnung lag es etwa zwischen 0,10 und 0,20 Volt, umfaßte also ein so weites Gebiet, daß die praktische Verwendbarkeit der Methode durch die geschilderten Verhältnisse in keiner Weise beeinträchtigt wird.

Experimenteller Teil.

Versuchsanordnung.

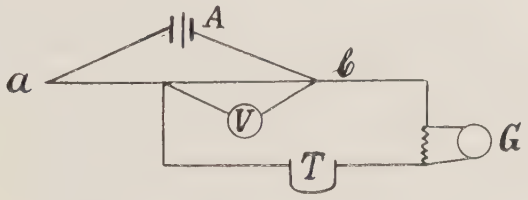
Als elektrolytischer Trog diente ein kalibrierter Weithalskolben von etwa 280 ccm Inhalt; derselbe wurde zu Beginn einer Versuchsreihe mit 250 ccm Flüssigkeit gefüllt. Zum Verschluß diente ein Gummistopfen, durch dessen Bohrungen führten:

1. die Achse der rotierenden Elektrode,
2. eine Verbindung zur Anode,
3. ein Rohr zum Einleiten von Wasserstoff und eines zum Wiederaustritt desselben.

Die Temperatur wurde durch ein Wasserbad konstant erhalten, in der Regel auf 18°.

Als Anode diente ein Platinblech von 6×2,5 cm^2 Oberfläche. Die Kathode war eine „Hobelelektrode" nach Eucken. In ein unten rechtwinklig gebogenes Glasrohr, das an die Stahlachse einer Drehscheibe gekittet war, war am unteren zugeschmolzenen Ende ein Platindraht oder -blech eingeschmolzen und dann wieder durch Abschleifen freigelegt. Das anfangs verwendete Drahtstück hatte einen Durchmesser von 1 mm; später benutzte ich, um größere Empfindlichkeit zu erzielen, ein kleines Platinblech, das ebenso eingeschmolzen wurde. Die Stromzuführung erfolgte durch die Achse. Der Kontakt im Innern wurde durch

Quecksilber hergestellt. Zum Antrieb diente ein Heißluftmotor, dessen Umdrehungszahl sich sehr konstant halten ließ; für die Dicke der Diffusionsschicht δ kommt lediglich die Geschwindigkeit in Betracht, mit der sich die platinierte Oberfläche der Elektrode am Elektrolyten vorbeibewegt. Die Geschwindigkeit hängt außer von der Umdrehungszahl noch von dem Abstand der Elektrodenoberfläche von der Achse ab und betrug in der Regel 30 cm/sec. Beide Elektroden waren sorgfältig platiniert. Die Schaltung ist aus folgendem Schema zu ersehen:



A ist ein Akkumulator, der durch die Brücke a-b geschlossen war, von dieser konnten dann beliebige Spannungen abgenommen und an den Trog T angelegt werden. V ist ein Voltmeter, G ein Dosengalvanometer von der Empfindlichkeit ca. 5 45^{-7} Amp., das auch in Nebenschluß gelegt werden konnte. Das Instrument wurde wiederholt geaicht. Die Proportionalität der Ausschläge über den ganzen Bereich der Skala war eine sehr gute.

Der Wasserstoff wurde zuerst aus Zink und Schwefelsäure entwickelt. Im Verlauf der Untersuchung zeigten sich trotz sorgfältiger Reinigung des eingeleiteten Wasserstoffs häufig geringe Veränderungen in der Zusammensetzung des Elektrolyten, die nur auf Verunreinigung durch den Wasserstoff zurückgeführt werden konnten. Es wurde deshalb später

aus 15% NaOH an Nickelelektroden entwickelter Wasserstoff verwendet; durch Ueberleiten über erhitzten Platinasbest wurde derselbe von etwa beigemengtem Sauerstoff befreit. Hierauf verschwanden die störenden Nebenerscheinungen.

Ferner erwies es sich als notwendig, vor jeder neuen Versuchsreihe eine sehr gründliche Reinigung vorzunehmen. In der Platinierung bleiben sehr leicht äußerst geringe Mengen der vorhergehenden Lösung haften, die später bei der Empfindlichkeit der Methode sehr stören können. Wiederholtes Ausspülen mit heißem Leitfähigkeitswasser genügte nicht immer. Ich ließ deshalb später den Trog nach dem Ausspülen mindestens über Nacht mit Leitfähigkeitswasser gefüllt stehen und stellte am anderen Tage fest, ob der Widerstand sich nicht mehr geändert hatte.

Als Elektrolyt diente in den meisten Fällen eine $^1/_{10}$ normale Lösung von reinstem Kahlbaumschen KCl in Leitfähigkeitswasser $\left[k = 1{,}8 \cdot 10^{-6} \frac{cm^3}{\Omega}\right]$

Nach dem Beschicken mit der KCl-Lösung wurde solange Wasserstoff eingeleitet, bis die Elektroden keine Potentialdifferenz mehr zeigten. Bei gutem Rühren und reichlicher H_2-Zuleitung bedurfte es dazu etwa $1^1/_2$ Stunden. Es erwies sich als zweckmäßig, auch nach erfolgter Sättigung den Wasserstoffstrom nicht abzuschwächen, um das Eindringen von geringen O_2- oder CO_2-Mengen aus der Luft sicherer zu vermeiden.

Versuche.

Nach diesen Vorbereitungen konnte mit den eigentlichen Versuchen begonnen werden. Es wurde zunächst stets eine Stromspannungskurve aufgenommen. Wie auch aus der Vorbetrachtung hervorgeht, muß eine solche bei einer neutralen Lösung eine charakteristische Form haben. Ein eigentlicher Grenzstrom nach Gleichung a kommt nicht mehr zur Ausbildung. Die Kurve verläuft solange fast in der Abszissenachse, bis der Uebergang zur Expotentialfunktion eintritt. Dieser Uebergang tritt früher ein, als bei noch saurer Lösung. Ganz derselbe Verlauf folgt auch aus Gleichung b, wenn man die neutrale Stromspannungskurve

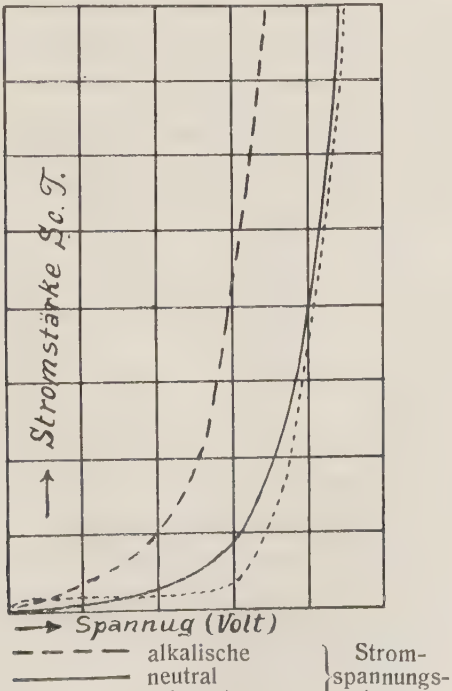


Fig. 3.

von vornherein als den Grenzfall der alkalischen Kurven betrachtet.

Fig. 3 gibt eine solche Kurve wieder und zeigt, daß sie den theoretischen Erwartungen entspricht.

Bei gleicher Rührgeschwindigkeit, Temperatur usw., muß man mit derselben Elektrode stets auch zahlenmäßig dieselben Werte erhalten und hat so vor Beginn eines Versuchs jedesmal eine Kontrolle für die Zusammensetzung der Elektrolyten. Tabelle 1 gibt einige solche Zahlen von zu ganz verschiedenen Zeiten aufgenommenen Anfangskurven wieder.

Tabelle 1.

Stromspannungskurven neutraler Lösungen mit verschiedenen Kathoden.

Stromstärke in Sc. T. Angelegte Spannung in Volt.

Volt	I		II			III		
0,05	0,8	0,8	2,0	1,8	1,7	0,7	0,5	1,0
0,10	1,1	1,0	3,0	2,4	2,3	0,9	1,0	1,1
0,15	1,8	1,7	4,9	4,4	4,0	1,9	2,0	2,0
0,20	2,1	2,1	12,0	11,0	9,8	6,0	7,0	6,2
0,25	3,5	3,5	—	33,0	32,0	23,0	25,0	24,0
0,30	9,5	5,8 (?)						
0,35	16,0	14,0						

Die drei verschiedenen Serien entsprechen drei Elektroden von verschiedener Oberfläche, I. der kleinen ersten, II. und III. solchen von größerem Querschnitt (I etwa 0,7, II 40 und III 30 mm^2). Bei III, der letzten Form, tritt der Uebergang zur Expotentialfunktion schon relativ früh ein. Die Empfindlichkeit dieser Elektrode und die mit ihr er-

zielte Uebereinstimmung waren aber, wie sich im folgenden zeigen wird, stets am günstigsten.

War auf diese Weise die Neutralität der Ausgangslösung festgestellt, so wurden durch einen seitlich am Kolbenhals angebrachten kleinen Tubus aus einer Bürette abgemessene Säure- oder Alkalimengen zugesetzt. Nach jedem Zusatz wurde die Stromspannungskurve doppelt aufgenommen. Indem, wenn eine bestimmte H·- bezw. OH'-Konzentration erreicht war, durch weitere entgegengesetzte Zusätze der Neutralitätspunkt wieder von der anderen Seite durchschritten wurde, entstand so schließlich die ganze Serie der Stromspannungskurven, wie sie in Fig. 1 wiedergegeben sind.

Tab. 2 gibt ein Zahlenbeispiel einer derartigen Messung.

Tabelle 2.

Stromspannungskurven.

Stromstärke in Sc. T. Kleine Kathode.

	sauer $H^{\cdot} =$							alkal. $OH' =$		
Volt	$1{,}6\ 10^{-3}$	$1{,}2\ 10^{-3}$	$8{,}4\ 10^{-4}$	$4{,}4\ 10^{-4}$	$3{,}2\ 10^{-4}$	$2\ 10^{-4}$	neutral	$2{,}4\ 10^{-3}$	$3{,}2\ 10^{-4}$	$6\ 10^{-4}$
0,05	20,5	16,5	9,0	6,0	5,0	2,8	0,8	0,4	4,5	7,5
0,10	33,0	24,0	13,0	9,0	6,0	3,8	1,1	0,8	10,0	15,1
0,15	41,0	27,0	14,5	10,5	7,0	4,0	1,8	1,8	20,0	29,0
0,20	43,0	29,0	15,0	11,0	7,5	4,0	2,1	2,5	38,5	53,0
0,25	44,0	30,0	15,2	12,0	8,0	4,3	3,5	4,5	67,0	86,0
0,30	45,0	30,0	15,8	13,0	8,1	4,5	5,5	7,6	119,0	140,0
0,35	46,0	31,0	16,0	13,0	8,2	5,1	9,5	12,8	176,0	290,0
0,40	47,0	31,0	16,0	13,5	9,8	7,5	16,0	23,5	265,0	308,0
0,45	48,0	31,0	16,5	14,5	16,5	11,0	31,0	43,0	352,0	418,0
0,50	49,0	32,5	19,0	17,0	16,5	19,0	50,0	73,5	451,0	550,0
0,55	50,0	34,0	27,8	24,0	26,5	32,0	90,0	122,0	600,0	
0,60	51,0	41,0	41,0	36,0	41,0	55,0	114,0	181,0		
0,65	65,0	60,0	67,0	57,0	71,5	91,0	198,0	254,0		
0,70	93,0	88,0	—	90,0	—	—	231,0	358,0		

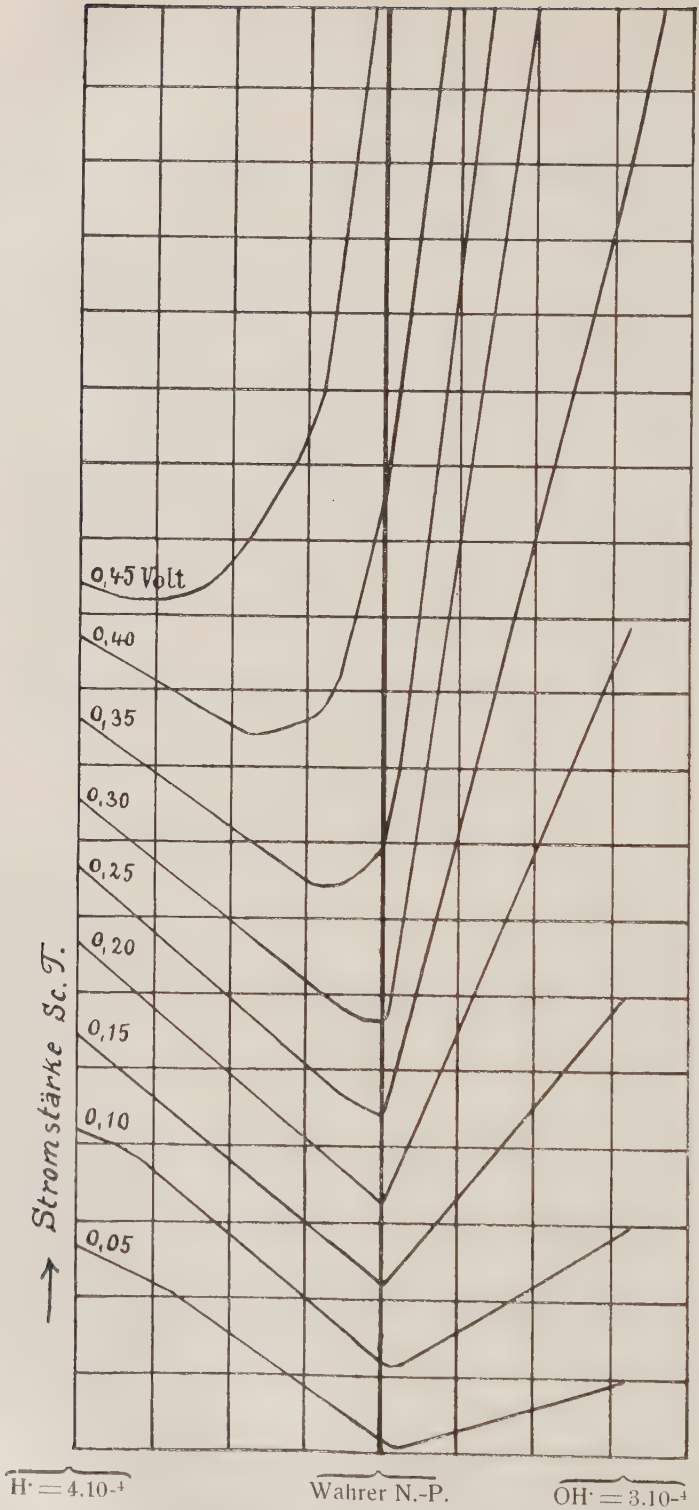

0,45 Volt
0,40
0,35
0,30
0,25
0,20
0,15
0,10
0,05
Stromstärke Sc. T.
H· = 4.10-4
Wahrer N.-P.
OH· = 3.10-4

Fig. 4.

Die senkrechten Spalten entsprechen den Kurven der Fig. 1. Den horizontalen Reihen der Tabelle muß nach den Vorbetrachtungen eine Serie von Neutralitätspunktkurven entsprechen, wie sie Fig. 4 wiedergibt.

Wie man sieht, trifft für diese Kurven das auf S. — Gesagte durchaus zu, besonders die Verschiebung des Neutralitätspunktes ins Saure mit steigender Spannung ist sehr ausgeprägt. Auch die Ursache der Verschiebung ins Alkalische wurde oben besprochen. Für die bei 0,15—0,25 Volt aufgenommenen Werte entspricht das Minimum aber durchaus dem wirklichen Neutralitätspunkt. Von den bei Merriam vorhandenen Neutralitätspunktkurven unterscheiden sich die hier abgebildeten durch ihren gradlinigen Verlauf. Die von mir zuerst erhaltenen zeigten ebenfalls verschiedene Knicke und Krümmungen. Durch kleine Veränderungen der Versuchsbedingungen, im wesentlichen durch besseres Konstanthalten von Rührgeschwindigkeit und Temperatur gelang es dann aber, diese sekundären Phänomene zum Verschwinden zu bringen. Damit war für die Verwendbarkeit der Methode ein wesentlicher Fortschritt erreicht.

Die Empfindlichkeit der in Tab. 2 wiedergegebenen Messungen ist aber noch äußerst gering. Für das Konzentrationsintervall von $H = 2 . 10^{-4}$ bis zum Neutralitätspunkt beträgt die Differenz des Grenzstromwerts bei 0,15 Volt nur 2,2 Sc.-Teile und entsprechend gering ist der Unterschied auf den Kurven in Fig. 4. Ein Bild davon, welche Unterschiede sich überhaupt mit dieser Anordnung erreichen lassen, gibt Tab. 3. Sie entspricht Stromspannungskurven ganz in der Nähe des Neutralitätspunktes von $CH' = 2{,}4 . 10^{-5}$ bis $H' = 6 . 10^{-6}$.

Tabelle 3.

Stromspannungskurven in der Nähe des Neutralitätspunktes. Kleine Kathode. Stromstärke in Sc. T.

	alkalisch $OH' =$				sauer $H' =$	
Volt	$2{,}4\ 10^{-5}$	$1{,}3\ 10^{-5}$	$6{,}4\ 10^{-6}$	neutral	$2\ 10^{-6}$	$6\ 10^{-6}$
0,05	0,8	0,4	0,6	0,5	0,6	0,9
0,10	1,0	0,8	0,95	0,6	0,8	1,0
0,15	1,3	1,0	1,1	0,8	0,9	1,05
0,20	2,5	1,7	1,4	0,9	1,0	1,1
0,25	5,3	2,9	2,1	1,2	1,3	1,4
0,30	12,5	6,0	3,9	3,0	2,9	2,5
0,35	34,2	14,0	8,9	7,8	7,4	5,1

Die Werte entsprechen den theoretischen Erwartungen; die Neutralitätspunktkurven für 0,10 0,25 Volt könnten wohl zur Ermittlung des Neutralitätspunktes dienen. Die Unterschiede sind aber so außerordentlich gering, daß die Sicherheit einer derartigen Bestimmung durchaus ungenügend wäre.

Größere Genauigkeit, d. h. möglichst große Unterschiede der gemessenen Stromstärken für möglichst geringe Konzentrationsänderungen der H'- bezw. OH'-Ionen konnte man nun auf verschiedene Weise zu erreichen suchen:

a) durch Anwendung eines empfindlicheren Galvanometers (Spiegelgalvanometer),

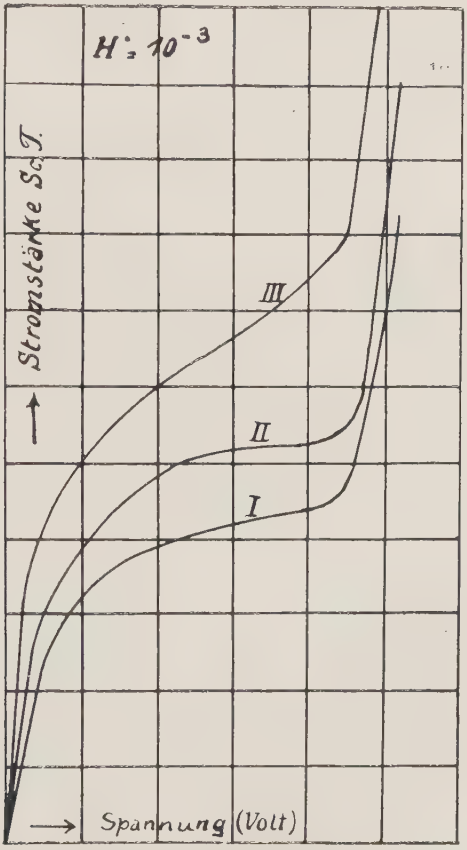
b) durch Steigern der Rührgeschwindigkeit, um δ zu verringern,

c) durch Vergrößern von q, also Anwendung einer größeren Kathode.

Schon bei den bisher angewandten Rührgeschwindigkeiten zeigten sich aber unter Umständen ganz geringe Schwankungen der Stromstärke, die bei dem Dosengalvano-

meter nicht störten, bei einem Spiegelgalvanometer aber voraussichtlich genaues Ablesen unmöglich gemacht haben würden.

Aus demselben Grunde schien eine Vergrößerung der Rührgeschwindigkeit untunlich. Fig. 5 zeigt überdies, daß



Die Rührgeschwindigkeiten verhalten sich I : II : III = 1 : 1,4 : 2.
Fig. 5.

mit wachsender Rührgeschwindigkeit das Grenzstromgebiet

immer weniger ausgeprägt wird. Hierdurch werden die eigentlichen Voraussetzungen verschoben.

Es blieb also die Vergrößerung der Kathodenfläche. Auch diese war nur in beschränktem Maße möglich, da sonst die Anode nicht mehr als unpolarisierbar gelten konnte. In der Tat trat bei höheren Spannungen im alkalischen Gebiet, wo immerhin eine relativ beträchtliche Stromstärke erreicht wurde, auch stets ein langsames Sinken derselben, offenbar infolge von Polarisation der Anode, ein. Ferner mußte infolge der größeren Stromstärke rasche Verarmung an $H^{\cdot}$-Ionen innerhalb der Diffusionssicht erfolgen und deshalb der Uebergang Grenzstrom-Expotentialfunktion schon bei niedrigerer Spannung eintreten. Es wurde deshalb in der oben angegebenen Weise eine Hobelelektrode von etwa 0,2 cm^2 Oberfläche hergestellt, der gegenüber die Anode immer noch als unendlich groß angesehen werden konnte. Die hiermit erhaltenen Messungsergebnisse waren zuerst wenig befriedigend, da sich infolge der größeren Empfindlichkeit auch alle Fehlerquellen stärker bemerkbar machten, insbesondere Spuren anderer Depolarisatoren oder geringe Schwankungen von Temperatur und Umdrehungszahl. Nachdem dies alles beseitigt worden war und elektrolytisch entwickelter Wasserstoff benutzt wurde, gelang es dann aber, recht gute Resultate zu erhalten. Tab. 4 gibt dieselben wieder.

Tabelle 4.

Stromspannungskurven. Große Kathode. Stromstärke in Sc. T.

	alkalisch $OH' =$					sauer $H' =$	
Volt	$7\ 10^{-6}$	$3\ 10^{-6}$	$2\ 10^{-6}$	neutral	10^{-6}	$4\ 10^{-6}$	$5\ 10^{-5}$
0,013	0,3	1,8	1,4	1,0	1,7	1,8	2,1
0,035	0,5	1,8	2,0	1,3	2,2	2,3	3,0
0,05	1,0	2,0	2,1	1,7	2,3	2,5	3,5
0,10	3,8	3,4	2,9	2,3	3,0	3,5	4,6
0,15	11,0	5,2	4,1	4,0	4,3	4,8	5,3
0,20	35,0	15,2	9,3 (?)	9,8	9,2	9,2	7,6
0,25	—	47,0	28 (?)	32,0	27,5	28,5	14,0

Ein Vergleich mit Tab. 3 zeigt, daß die Methode wesentlich empfindlicher geworden ist, dort betrugen die Unterschiede für die der neutralen Lösung und für die $H' = 2 . 10^{-6}$ entsprechende Stromspannungskurve meist nur $^1/_{10}$ Sc.-Teile. Hier sind für das halb so große Intervall, neutrale Lösung $H' = 1 . 10^{-6}$, die Unterschiede der Galvanometeranschläge etwa dreimal so groß. Ein deutliches Bild von der Verschiedenheit beider Messungsergebnisse geben die den Tabellen 3 und 4 entsprechenden Figuren 6 und 7. Die Kurven der Fig. 6 sind mittels der kleinen Kathode aufgenommen. Das von der Spannung gänzlich unabhängige Grenzstromgebiet ist wesentlich ausgeprägter; die Kurven verlaufen zwischen 0,05 und 0,20 Volt vollkommen parallel zur Abszissenachse. Bei den mit der größeren Kathode aufgenommenen Kurven (Fig. 7) tritt, wie zu erwarten war, der Uebergang Grenzstrom-Expotentialfunktion wesentlich früher ein, aber auch im Grenzstromgebiet selbst besteht eine gewisse Abhängigkeit von der Spannung. Infolgedessen

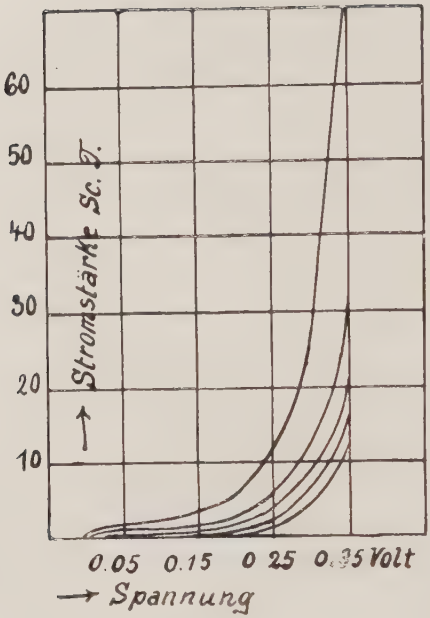
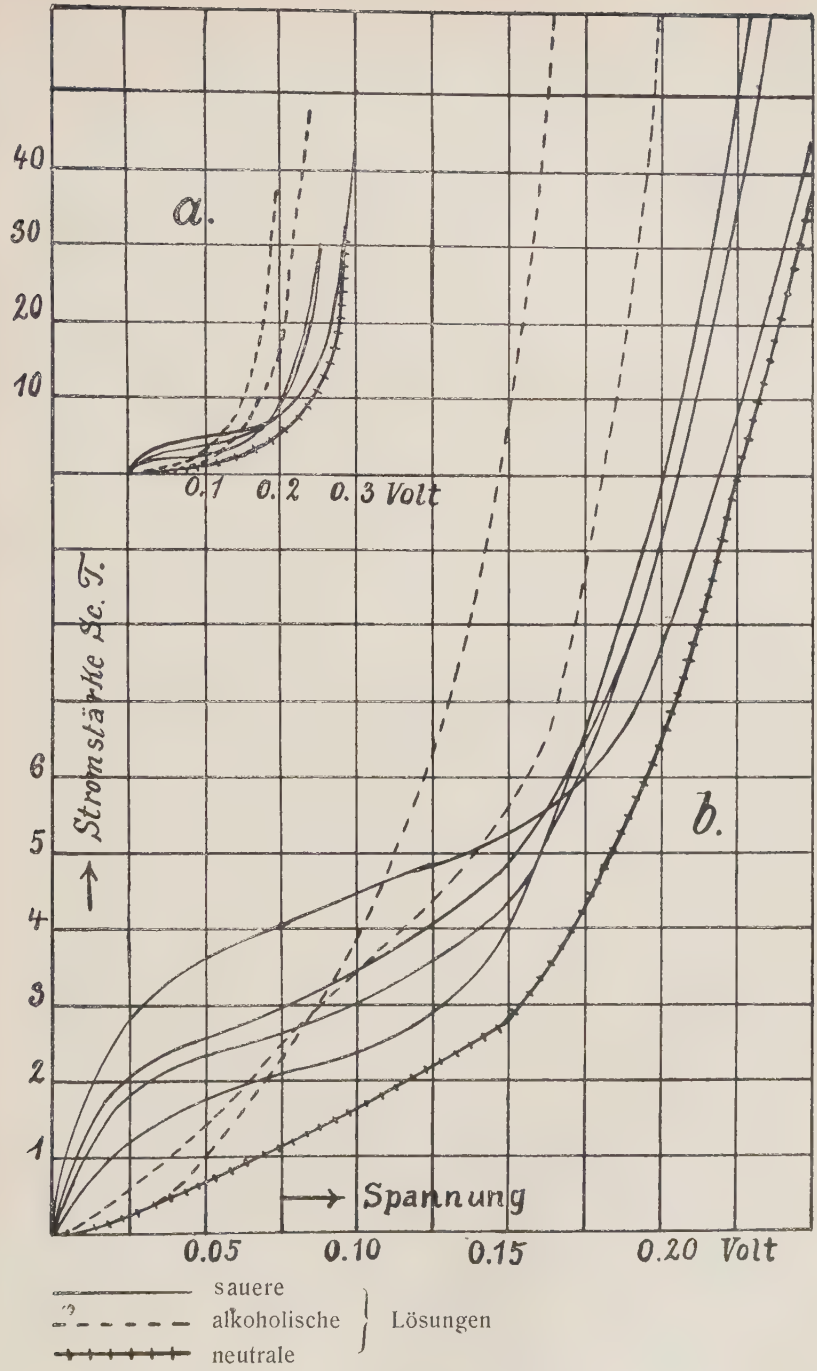


Fig. 6.

macht sich auch die Verschiebung des Minimums stärker geltend. Die Verschiebung ins saure Gebiet, die bei der kleinen Elektrode (Tab. 3) erst bei 0,25 Volt bemerkbar wurde, ist hier schon bei 0,15 Volt zu erkennen[8]. Neu hinzu tritt eine Verschiebung ins alkalische Gebiet bei sehr niederen Werten der Klemmspannung, dadurch bedingt, daß bei sehr geringen H·-Konzentrationen das Grenzstromgebiet zu wenig ausgeprägt ist. Trotz dieser Mängel ist es aber durchaus möglich, mit der etwa 0,10 Volt entsprechenden Neutralitäts-

8. Als Ursache ist ohne Zweifel eintretende Polarisation der Anode anzunehmen. Diese wird von den etwas stärkeren Strömen entgegen der Voraussetzung doch beeinflußt, weil sie der größeren Kathode gegenüber nicht mehr unendlich groß ist.



a wie Figur 6. b vergrößert.

Fig. 7.

punktkurve richtige Bestimmungen des Minimums auszuführen.

Als Beweis dafür, daß die mit dieser Kathode erhaltenen Werte den Euckenschen Gleichungen durchaus entsprechen, kann Tab. 5 dienen. Für eine über ein ziemlich großes Intervall im Sauren ausgedehnte Messungsreihe ist der Quotient aus den in Sc. T. ausgedrückten Werten von I und dem entsprechenden C_0 berechnet. Gilt die Gleichung

$$I = \frac{URTqc_0}{\delta v}$$

so muß für eine Versuchsreihe, wenn T und δ unverändert bleiben, I/c_0 konstant sein, wenn man von den beobachteten I-Werten die bei gleicher Spannung in der neutralen Lösung erhaltenen I-Werte abzieht. Dies ist notwendig, da c_0 in der neutralen Lösung ja nicht null, sondern durch die Dissaziation des Wassers bedingt ist. Zu den dadurch bedingten Werten von I addiert sich unter Umständen noch der depolarisierende Einfluß geringer Verunreinigungen.

Für 0,10 Volt ist I/c_0 in der Tat konstant. Die vorhandenen Schwankungen sind vermutlich weniger durch falsche Werte der Stromstärke als durch ungenaue Bestimmung von c_0 verursacht. Für 0,15 Volt erhält man für die Werte $c_0 > 1{,}5 \cdot 10^{-5}$ ebenfalls gute Konstanz. Für geringere $H^{\cdot}$-Konzentrationen befindet man sich hier nicht mehr im Grenzstromgebiet. Jedenfalls geht aber aus diesen Zahlen hervor, daß bei 0,10 bis 0,15 Volt auch die mit dieser Kathode gemessenen Restströme der Euckenschen Gleichung gehorchen und es also auch tatsächlich möglich sein muß, den Neutralitätspunkt richtig zu finden.

Tabelle 5.

Nachweis des linearen Verlaufs der N. P.-Kurven.

	0,10 Volt		0,15 Volt	
$C_0 \cdot 10^{-6}$	JSc.T.	$J/c_0 \cdot 10^{-6}$	JSc.T.	$J/c_0 \cdot 10^{-6}$
1,33	0,6	4,50	0,3	2,25
3,95	2,0	5,09	1,4	3,54
8,30	3,7	4,47	2,9	3,50
11,7	5,3	4,52	4,0	3,40
15,7	7,9	4,95	7,0	4,45
21,0	10,2	4,89	9,0	4,28
24,0	11,6	4,84	11,0	4,60
28,5	13,9	4,90	13,5	4,75
32,5	15,6	4,80	15,6	4,80
37,2	17,7	4,75	17,1	4,59
38,8	18,5	4,75	18,0	4,65
47,1	22,2	4,71	22,0	4,68
69,5	33,5	4,81	34,0	4,88
76,5	35,4	4,63	36,5	4,78
94,0	43,4	4,61	45,5	4,85
113,0	53,4	4,71	54,2	4,80
132,0	61,4	4,65	65,0	4,91
	Mittel	4,74		4,69

Zur Beurteilung der Brauchbarkeit der Methode kann auch Tab. 6 herangezogen werden. Zu der üblichen neutralen Ausgangslösung wurde zuerst Säure, dann Alkali gegeben, so daß die gleichen $H^{\cdot}$-Konzentrationen von zwei Seiten erreicht wurden. Die Uebereinstimmung der verschiedenen Werte ist recht befriedigend.

Tabelle 6.

Stromspannungskurven in der Nähe des NP. Große Kathode.
Stromstärke in Sc. T.

		sauer $H^{\cdot} =$					alkalisch $OH^{\prime} =$		
Volt	neutral	$4\ 10^{-6}$	$8\ 10^{-6}$	$1{,}6\ 10^{-5}$	$8\ 10^{-6}$	$4\ 10^{6}$	10^{-7}	$1{,}6\ 10^{-5}$	$3{,}6\ 10^{-5}$
0,013	0,5	1,0	4,0	7,0	3,9	1,0	0,5	5,2	18,5
0,05	1,0	1,2	4,8	8,6	4,9	1,2	1,2	24,0	73,0
0,10	2,0	2,0	5,0	9,0	5,0	2,0	2,1	70,0	—
0,15	7,0	4,8	5,8	9,6	5,9	4,8	8,0	—	—
0,20	25,0	16,0	8,0	10,2	6,8	15,0	27,0	—	—
0,25	—	—	23,0	20,0	26,0	62,0	—	—	—

Vergleich mit Potentialmessungen.

Bei einem großen Teil der späteren Versuche wurde zum Vergleich stets auch das Potential der Kathode gegen eine $n/_{10}$Kalomelelektrode mittels Kompensationsapparats gemessen. Die Verbindung mit der Normalelektrode wurde durch einen zweiten, am Halse des Versuchsgefäßes angebrachten Tubus unter Zwischenhalten eines Gefäßes mit $n/_{10}$ KCl hergestellt. Als Nullinstrument diente ein Kapillarelektrometer. Die Uebereinstimmung beider Bestimmungsmethoden war in der Regel befriedigend.

In Tab. 7 sind die für dieselben Lösungen einmal aus der Intensität des Reststroms vermöge der empirischen Beziehung $C_0 = 1{,}99\ I - 2{,}3$ in Spalte 4 und die aus dem Potentialwert mittels der bekannten Nernstschen Formel berechneten Werte der Konzentrationen in Spalte 5 angegeben. Die Zahlen entstammen zwei Versuchsreihen. In Spalte 6 finden sich für die zweite derselben auch die aus der zugesetzten Säuremenge (welche bei der ersten Ver-

suchsreihe nicht bestimmt wurde, da es ja nur auf Uebereinstimmung zwischen Potential und Reststrommethode ankam) berechneten H·-Konzentrationen. Man sieht, daß auch diese Werte mit den viel exakter gemessenen in Spalte 4 und 5 befriedigend übereinstimmen.

Tabelle 7.

Vergleich mit Potentialmessungen gegen eine $n/_{10}$ Kalomelmethode. $t = 20{,}5^0$. Stromstärke in Sc. T.

	Nr.	Intensität des Reststroms bei 0,10 Volt	Potential gegen eine n/10 Kalomelelektrode	$H \cdot 10^{6}$ berechnet aus dem Reststrom	dem Potential	d. zugesetzten Säurem.
Reihe a	1	4,1	0,640	5,7	5,5	—
	2	7,0	0,617	11,6	13,2	—
	3	12,2	0,605	22,0	21,6	—
	4	21,0	0,590	39,5	40	—
	5	45	0,570	87,2	89	—
	6	58	0,565	112,4	108	—
Reihe b	7	2,6	0,658	2,8	2,7	4
	8	11,2	0,610	19,8	18	20
	9	27,3	0,584	52,1	51	52
	10	41	0,574	79.2	76	78
	11	94	0,551	185,0	189	189

Ein Vergleich der Spalten 2 und 3 zeigt, daß in der Nähe des NP. die Empfindlichkeit beider Methoden etwa dieselbe ist. Da sich die Reststromwerte linear mit der Konzentration, die Potentialwerte aber mit den Zehnerpotenzen ändern, wird für etwas stärker sauere Lösungen das Verhältnis sehr zugunsten der Reststrommethode verschoben. Die Uebereinstimmung zwischen Potential und Reststrommethode auch für das saure Gebiet ist also damit erwiesen. Für alkalische Lösungen beruht ja auch die Reststrommethode im Grunde auf einer Messung des Potentials. Während im Grenzstromgebiet, also in dem hier vorliegenden Fall, bei sauren Lösungen, die Stromstärke von der Spannung unabhängig

ist und nur bedingt wird durch die Konzentration der H·-Ionen im Elektrolyten, ist sie in alkalischen Lösungen infolge der eintretenden Alkalipolarisation wesentlich durch die angelegte Spannung bedingt. Die unpolarisierte Anode behält ihr durch die H·-Konzentration des Elektrolyten bestimmtes Potential, das Kathodenpotential läßt sich durch verschiedene Klemmspannungen beliebig variieren und die gemessene Stromstärke ist somit lediglich eine Funktion der Potentialdifferenz der beiden Elektroden.

Lineare Beziehung zwischen Stromstärke und Konzentration.

Die in Tab. 5 mitgeteilten Messungen entstammen einer Versuchsreihe, die bis zu ziemlich beträchtlichen H·-Konzentrationen fortgeführt wurde, um den Verlauf der Neutralitätspunktkurve zu untersuchen. Aus der Tabelle ergibt sich besser als aus einer graphischen Darstellung, daß derselbe in der Tat wesentlich gradlinig ist. Selbstverständlich kann das nur in einem Konzentrationsintervall der Fall sein, in dem sich der durch die Säurevermehrung eintretende Rückgang der Dissoziation noch nicht geltend macht (vergl. auch unten das im Abschnitt „Schwache Säuren" Gesagte). Ist aber diese Voraussetzung erfüllt, so gilt die lineare Beziehung sehr streng gerade für die Werte $c_0 = 10^{-5}$. Ganz in der Nähe des Neutralitätspunktes treten, da der Uebergang von Gleichung 1 zu Gleichung 2 ja allmählich erfolgt, geringe Abweichungen ein[9]. Möglicherweise macht sich hier auch das abweichende Verhalten der Salzsäure vom Verdünnungs-

9. Vergl. besonders das bei Besprechung der Korrektion für Tab. 5 Bemerkte.

gesetz geltend. Ein sicherer Nachweis dieser Erscheinung ließ sich aber in den Messungsergebnissen nicht finden.

Für die Verwendbarkeit der Methode ist der Nachweis der linearen Beziehung von entscheidendem Wert. Nach den Angaben Merriams ließ sich zunächst nur erwarten, daß die Bestimmung des Reststromminimums in ähnlicher, nur exakterer Weise wie ein Indikator zur Festlegung des Endpunktes einer Titration dienen könnte. Sobald man aber durch Ermittlung zweier besonders genau festgelegter Werte von I und c_0 eine empirische Gleichung aufstellen kann, der alle weiteren mit derselben Kathode und unter sonst gleichen Umständen aufgenommenen I- und c_0-Werte gehorchen, läßt sich,, wenn man die Stromspannungskurve einer Lösung kennt, aus derselben die $H^{\cdot}$-Konzentration berechnen, analog wie das bei Potentialmessungen der Fall ist. Man hat dann noch den Vorteil, daß gerade für Werte $c_0 > 10^{-5}$ die Empfindlichkeit wesentlich günstiger als bei Potentialmessungen ist, da die Konzentration selbst und nicht die Zehnerpotenzen in Betracht kommen. Ein erheblicher Nachteil dagegen ist, daß man vollkommen von der Versuchsanordnung, insbesondere von Größe und Platinierung der Elektrode abhänig ist. Für etwas höhere Konzentration $c_0 > 5 . 10^{-5}$ ist indessen hier auch die Empfindlichkeit der kleinen, zuerst beschriebenen Kathode ausreichend, und man kann sich dadurch etwas mehr von dem Einfluß geringer Schwankungen der Versuchsbedingungen befreien. Bei einiger Uebung ist es leicht, sofort aus dem Charakter der Stromspannungskurve zu erkennen, ob sich die Lösung normal verhält oder ob und meist auch welche Fehlerquellen vorhanden sind. Allgemein läßt sich wohl sagen, daß die Methode dann gute Dienste tun kann, wenn es sich um eine

ganze Reihe von Bestimmungen ähnlicher Art handelt. Einen Beweis dafür bietet ihre unten beschriebene Anwendung zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Phenolphthaleins.

Einfluß der Veränderung des Salzgehaltes.

Den Ausgangspunkt der bisher mitgeteilten Messungen bildeten durchweg $^1/_{10}$ normale KCl-Lösungen. Die Untersuchungen Euckens hatten ergeben, daß bei einem so großen Salzgehalt jedenfalls die für unendlich großen Salzüberschuß abgeleiteten Beziehungen gelten müßten. Es erschien nun von Interesse, zu untersuchen, wie weit die Genauigkeit der Reststrommethode durch Schwankungen des Salzgehaltes beeinflußt würde. Dabei war zu berücksichtigen, einmal die Möglichkeit überhaupt mit einer wesentlich konzentrierten KCl Lösung genaue Bestimmungen des Neutralitätspunktes auszuführen, andererseits die Vergleichbarkeit von Messungen bei verschiedenen KCl-Konzentrationen untereinander. Tab. 7 und 8 geben Messungen einer an KCl 0,35 bezw. 0,8 normalen Lösung wieder. Im übrigen blieb die Versuchsanordnung unverändert.

Tabelle 8.

Stromspannungskurven in 0,35 norm. KCl-Lösung.
Große Kathode. Stromstärke in Sc. T.

	alkalisch $OH' =$					sauer $H' =$				
Volt	$3{,}08\ 10^{-4}$	$2{,}28\ 10^{-4}$	$2\ 10^{-6}$	10^{-6}	neutral	$6\ 10^{-6}$	$1{,}2\ 10^{-5}$	$1{,}8\ 10^{-5}$	10^{-4}	$1{,}8\ 10^{-4}$
0,05	77,4	66,5	1,2	1,0	1,2	2,2	3,2	5,2	23,0	62,0
0,10	261,0	175,0	2,1	2,0	2,0	2,8	4,2	6,2	29,0	73,0
0,15	422,0	350,0	5,0	4,1	3,2	3,9	5,0	7,0	31,8	77,0
0,20	705,0	591,0	15,0	11,6	9,0	7,0	7,8	8,9	33,0	81,0
0,25	—	—	—	—	—	22,0	21,6	19,2	—	—

Tabelle 9.

Stromspannungskurven in einer 0,8 norm. KCl-Lösung. Kleine Kathode. Stromstärke in Sc. T.

	alkalisch $OH' =$			sauer $H' =$		
Volt	10^{-4}	$6\ 10^{-5}$	$5\ 10^{-7}$	$1\ 10^{-6}$	$1{,}2\ 10^{-4}$	$4\ 10^{-4}$
0,05	2,0	1,0	0,8	1,0	2,0	3,0
0,10	7,0	1,4	1,0	1,5	4,0	5,0
0,15	13,5	1,8	1,2	1,9	4,8	9,5
0,20	26,0	2,1	1,5	2,0	6,5	15,5
0,25	50,0	4,1	1,9	2,0	7,0	20,0
0,30	76,0	9,5	2,5	2,5	7,2	22,0
0,35	—	23,0	4,8	3,1	7,8	23,0
0,40	—	50,0	9,0	5,0	8,5	23,5
0,45	—	—	21,0	9,0	10,3	24,0

Die Messungen der Tabelle 8 sind mit einer größeren, die der Tabelle 9 mit der kleinsten Elektrode ausgeführt. Aus den Zahlen geht hervor, daß die Methode auch für an KCl reichere Lösungen anwendbar bleibt. Die Empfindlichkeit ist etwa dieselbe wie bei den früher beschriebenen Messungen mit diesen Elektroden. Einige weitere Versuche bei verschiedenen ähnlichen Konzentrationen lieferten dasselbe Ergebnis. Weiter sei noch eine Versuchsreihe mitgeteilt, bei der zu einer Lösung von konstantem Säuregehalt wachsende Mengen KCl in fester Form zugesetzt wurden. Die geringe dabei eintretende Volumvermehrung (für die Anfangs- und Endlösung war die Differenz etwa 2 % der Gesamtmenge) konnte unberücksichtigt bleiben.

Die hierbei erhaltenen Zahlenwerte finden sich in Tabelle 10, die ihnen entsprechenden Stromspannungskurven in Figur 8.

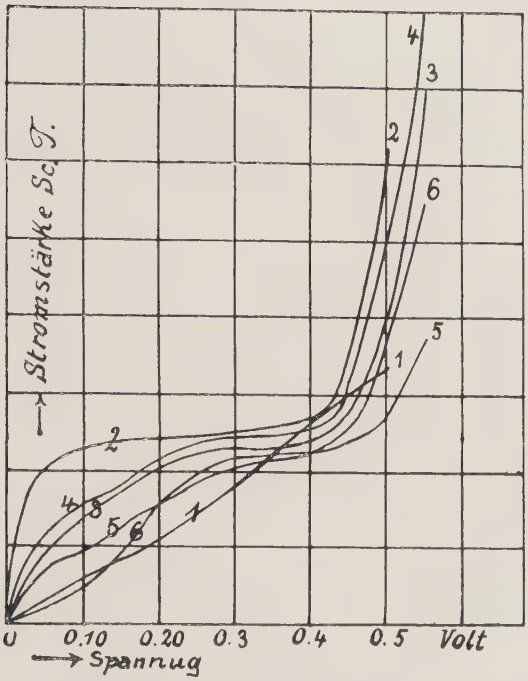
Tabelle 10.

Stromspannungskurven einer sauren Lösung $H^{\cdot} = 4 . 10^{-4}$ mit verschiedenem KCl-Gehalt. Stromstärke in Sc. T.

		Normalit der KCl-Lösung				
Volt	Kein KCl	0,1	0,2	0,4	0,6	0,8
0,05	3,9	20,0	10,0	12,0	8,0	3,0
0,10	5,8	23,0	(14,5)	15,0	10,0	5,0
0,15	8,1	24,0	18,0	18,0	12,8	9,5
0,20	11,5	24,5	21,5	22,0	16,0	15,5
0,25	15,0	25,0	23,0	24,0	18,0	20,0
0,30	19,2	25,0	23,0	24,1	20,5	22,0
0,35	23,0	25,6	23,0	25,0	22,0	23,0
0,40	27,0	27,0	24,0	26,0	23,0	23,5
0,45	30,5	36,0	27,0	32,0	25,0	24,0
0,50	34,0	62,0	39,0	50,0	35,0	26,5
0,55	38,2	7,0	72,0	84,0 (?)	55,0	37,0
0,60	41,5	—	—	—	—	—

Die Rührgeschwindigkeit betrug etwa 30 cm sec. Es war deshalb nach den Angaben Euckens von vornherein zu erwarten, daß bei reiner Säure keine Grenzstrombildung mehr bemerkbar sein konnte. Für die $^1/_{10}$ normale Lösung entsprechen die Werte ganz den früher unter denselben Umständen erhaltenen. Schon bei 0,05 Volt ist der Grenzstrom fast erreicht und erst bei 0,40 Volt tritt der Uebergang zur Expotentialfunktion ein.

Ein nur unwesentlich niedrigerer Grenzstom kommt auch noch bei der an KCl 0,8 normalen Lösung zur Ausbildung. Anstatt des charakteristischen steilen Ansteigens bei niederer Spannung zeigt sich aber ein ganz langsames Anwachsen derselben, um so langsamer, je konzentrierter die KCl-Lösung ist. Eine gewisse Abnahme der Intensität des Grenztroms



Die Kurven entsprechen den Spalten der Tab. 9 in der Reihenfolge der angeschriebenen Ziffern.
Fig. 8.

ist zu erwarten, weil durch die Vermehrung des Salzes die Dissoziation der Säure zurückgedrängt und auch die absolute Geschwindigkeit U der H·-Ionen vermindert wird. Dieser Einfluß muß aber unabhängig von der Spannung derselbe sein. Der Grund für dies abweichende Verhalten ist vermutlich stärkere Polarisation der Anode. Deutlicher als aus den Zahlen sind diese Verhältnisse aus der Figur 8 zu entnehmen. Am vollkommensten werden demnach die Voraussetzungen der Methode von einer etwa $^1/_{10}$ normalen Salzlösung erfüllt. Geringe Schwankungen, insbesondere die im

Laufe einer Versuchsreihe eintretende Konzentrationsverminderung, sind ohne Einfluß auf die Reststromwerte. Auch in Lösungen höherer Konzentration lassen sich Neutralitätspunktsbestimmungen ausführen. Die Werte für gleiche H·-Konzentrationen bei verschiedenem Salzgehalt sind indessen nicht ohne weiteres vergleichbar.

Versuche mit schwachen Säuren und Basen.

Verwendet wurden Essigsäure und Ammoniak. Die Versuche zerfallen in zwei getrennte Reihen:

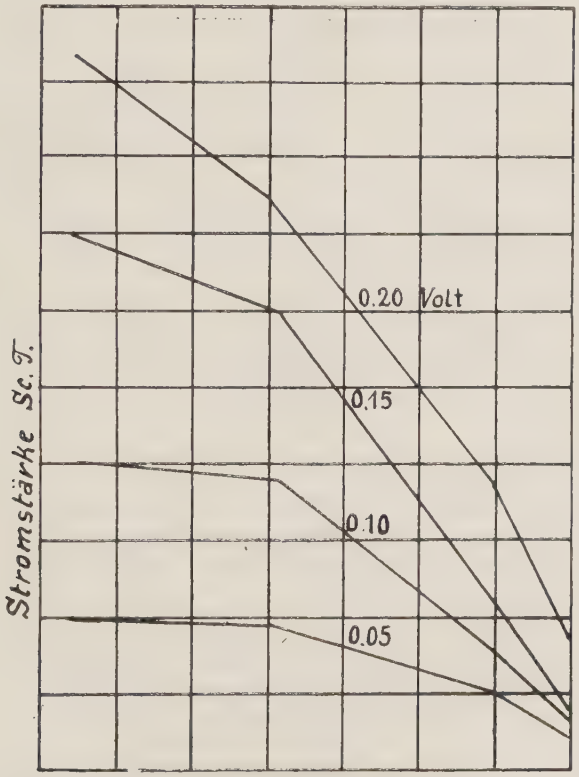
a) solche, bei denen als im Ueberschuß vorhandenes Elektrolyt KCl wie bisher benutzt wurde,

b) solche, wo Na-Azetat an dessen Stelle trat.

Die starken Säuren und Basen konnten bei den angewandten Konzentrationen als vollständig dissoziiert angesehen werden. Als Depolarisatoren kamen gemäß den Ableitungen Euckens dann nur H·- bezw. OH'-Ionen in Frage. Bei schwachen Säuren und Basen kommt zu der depolarisierenden Wirkung der H·- bezw. OH'-Ionen noch die der undissoziierten Moleküle, die ebenfalls am Stromtransport teilnehmen. Bei größeren Konzentrationen oder bei Essigsäure und Na-Azetat überwiegt dieser Einfluß, so daß man fast nur mit ihm zu tun hat.

Betrachten wir zunächst die Versuche in einer n/10 KCl Lösung, so läßt sich offenbar erwarten, daß bei fortgesetztem Zusatz von Essigsäure die I-Werte nicht mehr linear ansteigen. Geht man von einer neutralen Lösung aus, so wird bei ganz niedrigen Essigsäure-Konzentrationen ein ähnliches Ansteigen wie bei HCl-Zusatz zu erwarten sein. Weiter hinzugesetzte Säure muß dann einen Dissoziationsrückgang

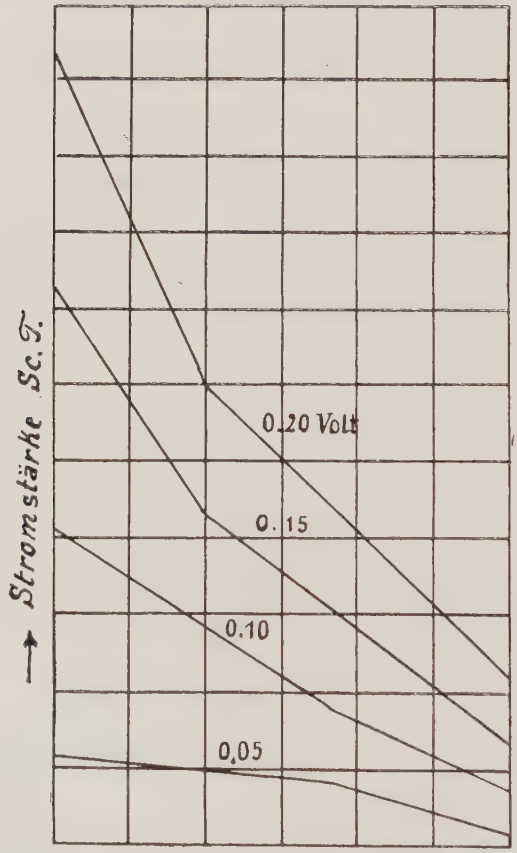
hervorrufen, so daß als Depolarisator immer mehr nur noch Essigsäuremoleküle und immer weniger H·-Ion dient. Da die Stromstärke den Wanderungsgeschwindigkeiten des Depolarisators proportional ist, wird entsprechend der geringeren Beweglichkeit der Essigsäure ein langsameres Ansteigen der I-Werte zu bemerken sein. In der Tat zeigen die Kurven der Figur 9 dies Verhalten.



Neutralitätspunktkurven bei verschiedenen Spannungen. Zusätze von $C_2H_4O_2$ zu anfangs neutralen Lösungen.

Fig. 9.

Setzt man umgekehrt zu einer Lösung von bestimmter $C_2H_4O_2$-Konzentration wachsende Alkalimengen, so wird zunächst neben der absoluten Verminderung des Depolarisators vollkommene Zurückdrängung der Dissoziation der $C_2H_4O_2$ durch das entstehende Essigsäuresalz erfolgen. Weiterer Al-



Neutralitätspunktkurven bei verschiedenen Spannungen. Zusatz von $Ba(OH)_2$ zur sauren Anfangslösung.
Fig. 10.

kalizusatz bewirkt dann nur noch langsameres Fallen der I.-Werte entsprechend der Abnahme der allein noch depolarisierenden undissoziierten Säure. Auch diese Erwartungen werden durch die Versuche bestätigt. (Vergl. Figur 10.)

Für Salzsäure war innerhalb des betrachteten Konzentrationsintervalls der Dissoziationsrückgang so gering, daß sich ein praktisch lineares Ansteigen der Neutralitätspunktkurve nachweisen ließ. Das ist hier nicht mehr der Fall; die oben besprochene, hierauf begründete Verwendungsart der Methode ist also bei schwachen Säuren unmöglich. Ueber die Empfindlichkeit der Methode gibt Tabelle 11 Aufschluß. Dieselbe muß nach den vorangehenden Betrachtungen geringer sein als bei starken Säuren, da die Zunahme des Reststromwerts mit steigendem Säurezusatz hier langsamer erfolgt. Aus demselben Grunde macht sich die Verschiebung des Neutralitätspunktes etwas stärker geltend.

Tabelle 11.

Stromspannungskurven bei Zusatz von Essigsäure zu einer n/10 KCl-Lösung. Große Kathode. Stromstärke in Sc. T.

	sauer $[H^{\cdot} + C_2H_4O_2] =$						alkalisch $OH' =$	
Volt	$1{,}3\ 10^{-4}$	$5{,}9\ 10^{-5}$	$5\ 10^{-5}$	$2{,}7\ 10^{-5}$	$1{,}9\ 10^{-5}$	neutral	$2\ 10^{-6}$	$8\ 10^{-6}$
0,011	16,0	8,0	7,0	3,0	1,8	0,8	1,0	1,1
0,05	21,0	9,5	8,0	3,1	2,0	1,2	2,0	5,0
0,10	22,0	10,0	8,2	3,8	2,2	2,1	3,0	25,0
0,15	23,0	10,5	9,0	4,8	3,2	5,2	8,0	90,0
0,20	24,0	12,5	14,0	8,0	10,0	18,0	25,0	—
0,25	28,0	25,0	32,0	32,0	50,0	—	—	—
0,30	54,0							

Aehnliche Werte wurden bei mehreren anderen Messungsreihen erhalten. Die beobachteten Unterschiede waren

stets so gering, daß eine praktische Verwendung der Methode nur dann möglich erscheint, wenn man sich durch ganz besonders genaues Festlegen der Stromspannungskurve einer neutralen Lösung für die betreffende Elektrode vor einem Irrtum infolge der Neutralitätspunktverschiebung schützt.

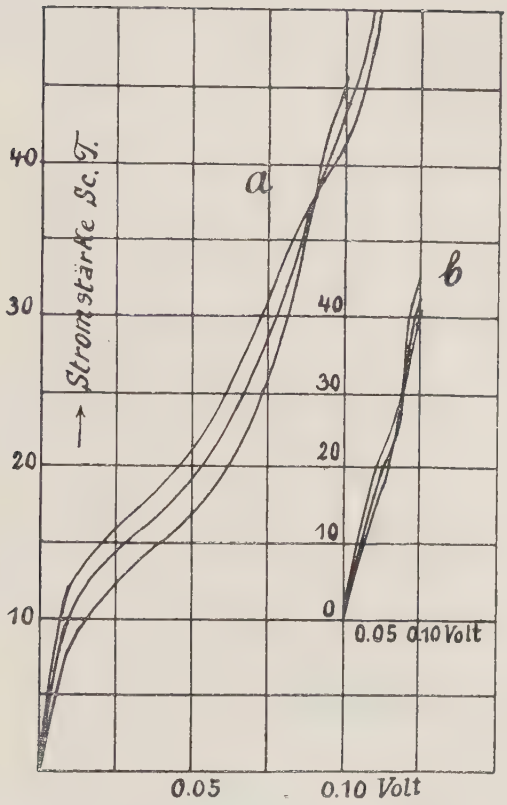
Die Messungen mit Na-Azetat als im Ueberschuß vorhandenem Elektrolyten zeigen naturgemäß ein durchaus anderes Verhalten. Als Depolarisator kommen hier H·-Ionen jedenfalls nicht in Betracht. In der reinen n/10 Na-Azetat-Lösung war infolge der Hydrolyse ein erheblicher Ueberschuß an OH′-Ionen vorhanden. Derselbe wurde durch die hinzugesetzte Essigsäure zunächst zum Verschwinden gebracht, bis dann ausschließlich Essigsäure als Depolarisator übrig blieb.

Das beobachtete Minimum muß deshalb an der Stelle liegen, wo eben die OH′-Ionen verschwinden. Es ist dann aber schon eine bestimmte Menge undissoziierter Essigsäure vorhanden; erst die nun weiterhin zugesetzte kann aus der Neutralitätspunktkurve ermittelt werden. Die große Kathode lieferte unter diesen Umständen keine brauchbaren Werte mehr. Figur 11 und die Zahlen der Tabelle 12 zeigen, daß kein Grenzstrom mehr zur Ausbildung kam.

Tabelle 12.

Stromspannungskurven bei Zusatz von Essigsäure zu einer n/10 Na-Azetat-Lösung. Große Kathode. Stromstärke in Sc. T.

Volt	Zusatz von $C_2H_4O_2$ n/10 ccm					Zusatz von $Ba(OH)_2$			+ $C_2H_4O_2$	
	reines Na-Azetat	0,85	0,55	1,05	1,00	0,9	1,00	3,50	1,3	0,5
0,013	9,8	12,3	14,0	14,0	15,0	14,0	,13,0	10,0	12,0	11,(
0,05	17,0	18,8	21,0	14,5	22,0	20,0	19,0	27,0	24,0	21,(
0,10	45,0	43,0	42,0	32,0	34,0	32,0	36,0	67,0	50,0	46,(
0,15	—	105,0	98,0	71,0	68,0	69,0	75,0	—	99,0	90,(



Die Kurven entsprechen den drei ersten Spalten der Tab. 11.
a vergrößert b wie Figur 12.
Fig. 11.

Die Tabelle zeigt zuerst die Stromspannungskurve einer reinen n/10 Na-Azetat-Lösung. Die nacheinander erfolgenden Zusätze sind oben angegeben in ccm n/100 Lösung. Die Stromspannungskurven wurden jedesmal (wie immer) doppelt aufgenommen und stimmten gut überein. Die Aenderungen der Werte entsprechen also zwar den betreffenden Zusätzen, sind aber doch gänzlich unverwertbar. Mittels

der ersten kleinen Kathode gelang es, wenn auch keinen vollkommenen Grenzstrom, so doch ein Gebiet relativ geringer Abhängigkeit der I.-Werte von der Spannung zu erhalten (siehe Figur 12).

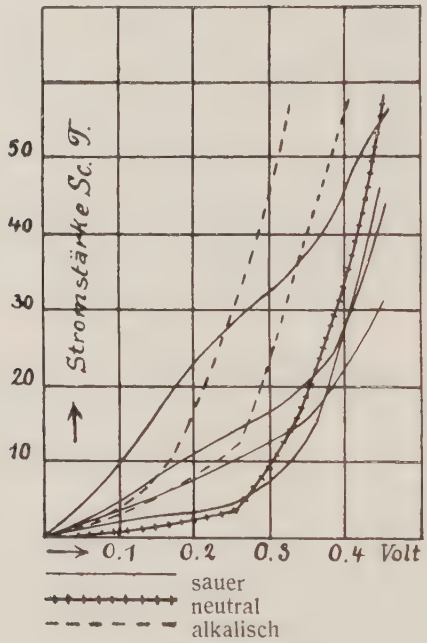


Fig. 12.

Die in der ersten Zeile der Tabelle 13 angegebenen Konzentrationen beziehen sich auf die Essigsäuremengen, die noch zugesetzt wurden, nachdem das oben gekennzeichnete Minimum der Stromintensität erreicht war.

Tabelle 13.

Stromspannungskurven bei Zusatz von Essigsäure zu einer n/10 Na-Azetat-Lösung. Kleine Kathode. Stromstärke in Sc. T.

	$C_2H_4O_2$ =						OH′ =				
Volt	2,6 10^{-3}	1,52 10^{-3}	9,6 10^{-4}	2,6 10^{-4}	6 10^{-5}	0	10^{-5}	5 10^{-5}	1,2 10^{-4}	5,2 10^{-4}	1,32 10^{-3}
0,05	5,1	2,0	2,0	1,0	0,8	0,4	0,3	1,0	1,1	2,0	2,8
0,10	10,3	4,8	3,5	1,5	1,0	0,8	0,8	1,3	2,0	3,1	5,0
0,15	18,0	8,0	5,5	2,0	1,3	1,0	1,1	2,1	3,2	6,0	9,0
0,20	23,6	11,6	7,5	2,5	2,0	2,0	2,3	3,9	9,6	11,0	16,5
0,25	29,0	14,2	9,8	4,0	2,8	4,8	5,0	7,0	11,7	22,0	27,0
0,30	32,0	17,0	12,0	7,5	4,5	8,8	10,8	13,0	21,2	38,0	45,0
0,35	37,0	20,0	15,5	13,5	7,8	18,5	22,0	23,0	35,5	60,0	—
0,40	47,0	27,0	23,0	26,8	13,5	33,5	39,0	40,0	56,0	91,0	—
0,45	65,0	44,0	41,0	46,0	—	58,5	—	—	—	—	—

Praktisch verwertbar sind auch diese Zahlen nicht. Immerhin bilden sie einen Beweis dafür, daß die theoretischen Grundlagen auch hier unverändert beibehalten werden können. Die Verschiedenheit der Reststromerscheinungen zwischen schwachen und starken Säuren wird somit vollständig durch die allgemeinen Unterschiede beider erklärt.

Es sei schließlich noch eine vergleichende Messung zwischen einer $Ba(OH)_2$ und einer NH_4OH enthaltenden Lösung wiedergegeben. Als Ausgangspunkt diente die übliche n/10-KCl-Lösung. Das Resultat entspricht auch hier durchaus den Forderungen der Theorie. Die NH_4OH-Zusätze bewirken ein wesentlich geringeres Ansteigen als die äquivalenten Mengen $Ba(OH)_2$.

Tabelle 14.

Stromspannungskurven bei Zusatz von NH_4OH zu einer n/10 KCl-Lösung. Große Kathode. Stromstärke in Sc. T.

			[OH′ + NH_4OH] =				H·
Volt	neutral	$2\ 10^{-4}$	$1{,}16\ 10^{-5}$	$1\ 10^{-5}$	$4\ 10^{-6}$	10^{-6}	10^{-7}
0,013	0,8	24,8	14,7	14,4	0,5	0,8	0,5
0,05	1,1	118,0	66,5	63,0	1,8	1,5	1,2
0,10	2,1	282,0	160,0	141,0	5,0	3,0	2,2
0,15	8,2	—	355,0	—	21,5	13,1	9,0
0,20	29,0	—	—	—	50,0	31,0	27,0

Tabelle 15.

Stromspannungskurven bei Zusatz von $Ba(OH)_4$ zu einer n/10 KCl-Lösung. Große Kathode. Stromstärke in Sc. T.

				OH′ =		
Volt	neutral	$1{,}74\ 10^{-4}$	$9{,}3\ 10^{-5}$	$5{,}3\ 10^{-5}$	$3.3\ 10^{-5}$	$2{,}1\ 10^{-5}$
0,013	0,8	46,0	19,1	7,62	2,6	1,5
0,05	1,0	207,0	110,0	51,0	17,5	3,0
010	2,0	460,0	267,0	141,0	58,0	9,0
0,15	8,0	—	—	313,0	—	37,0
0,20	28,0	—	—	—	—	—

Die beobachteten Unterschiede entsprechen durchaus dem Unterschied der OH′-Ionen-Konzentration beider Lösungen, wie er sich aus der Dissoziationskonstante des NH_4OH berechnen läßt.

Versuche zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Phenolphtaleins.

Auf Anregung von Herrn Prof. Nernst hatte Hildebrand[10] versucht, die Dissoziationskonstante des Phenolphtaleins zu bestimmen. Zur Messung des gefärbten Anteiles bediente er sich eines Spektrophotometers, das es gestattete, Licht von beliebiger Wellenlänge zu untersuchen und maß die Absorption für die Ca-Linie [$\lambda = 554$).

Die jeweilige $H^{\cdot}$-Konzentration seiner Lösung definierte er durch Benutzen bestimmter Mischungen von NH_4OH und NH_4Cl. Das Resultat seiner Untersuchungen war, daß sich eine bestimmte Konstante ergab, sobald die Dissoziation mehr als5 % betrug. Hildebrand sah sie als die Dissoziationskonstante eines einbasischen Phenolphtaleins an. Eine Erklärung dafür, daß für sehr niedrige Dissoziationsgrade ein starker regelmäßiger Abfall der Konstantenwerte eintrat, fand er zunächst nicht.

In einer vorläufigen Mitteilung berichtete, im Anschluß an die Arbeit Hildebrands, Wegscheider[11] über Versuche von Schugowitsch, die ebenfalls eine Bestimmung der Dissoziationskonstante des Phenolphtaleins bezweckten. Aus dieser Mitteilung geht klar hervor, daß sich

10. Zeitschr. für Elektrochemie **14**, 307 (1908).
11. Zeitschr. für Elektrochemie **14**, 510 (1908).

der Dissoziationsvorgang beim Farbumschlag des Phenolphtaleins jedenfalls nicht durch eine Konstante darstellen läßt.

Die im folgenden beschriebenen Versuche bezweckten, weitere Aufklärung über diese Verhältnisse zu schaffen und zugleich eine praktische Anwendung der Reststrommethode zu zeigen.

Versuchsanordnung.

Im wesentlichen wurde die bisher zu den Reststrommessungen verwandte Anordnung beibehalten. Das Wasserbad wurde durch ein Blechgefäß mit zwei parallelen Glasfenstern ersetzt und an dem Weithalskolben zwei gegenüberliegende Stellen so markiert, daß die Strahlen stets dieselbe Strecke des absorbierenden Mediums durchlaufen mußten. Die Schichtlänge war damit für alle Versuche definiert.

Zur Messung der Lichtabsorption wurde dasselbe Königsche Spektrophotometer[12] in der von Nernst angegebenen Modifikation verwandt, das Hildebrand benutzt hatte. Eine ausführliche Beschreibung des Apparats befindet sich in seiner Arbeit. Anstelle einer mit der Vergleichslampe in einem Stromkreis befindlichen Glühlampe wurde eine Nernstsche Projektionslampe zur Beleuchtung des absorbierenden Mediums benutzt. Wie schon von Hildebrand hervorgehoben ist, erleichtert die von Nernst vorgeschlagene Verwendung zweier verschiedener Lichtquellen das Arbeiten außerordentlich. Die große so erzielte

12. Dasselbe Spektrophotometer wurde auch bei den Messungen der Lichtabsorption anisotroper Flüssigkeiten benutzt. Vgl. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochem. **14**, 702.

Helligkeit war von wesentlichem Vorteil. Durch Vorschaltwiderstände gelang es, dieselbe fast vollkommen konstant zu erhalten; ein empfindliches Ampèremeter diente zur Kontrolle. Der Nullpunkt wurde natürlich vor jeder Messungsreihe neu bestimmt.

Für den molekularen Absorptionskoeffizienten A des Phenolphtaleins fand ich als Mittel dreier Messungen denselben Wert wie Hildebrand. Für die Ca-Linie (6,42 Sc. T. des benutzten Spektrophotometers) war $A = 6{,}59 \cdot 10^{-4}$.

Mit Hilfe dieses Wertes wurde dann die Konzentration des gefärbten Anteils b in der untersuchten Lösung aus ihrem Absorptionskoeffizienten A′ berechnet. Für diesen gilt bekanntlich die Gleichung

$$A' = \frac{1}{d} \ln \frac{i_0}{i}$$

wo d die Schichtlänge, i_0 und i die Intensität des einfallenden bezw. austretenden Lichts bedeutet, ferner ist

$$\frac{i_0}{i} = \frac{tg^2\alpha}{tg^2\alpha_0}$$

wo α_0 der abgelesene Winkel gleicher Helligkeit für die ungefärbte Lösung, α der für die gefärbte ist. Für α wurde stets das Mittel aus 10 Bestimmungen genommen, für b folgt schließlich $b = A'/A$.

Die so erhaltenen Werte für die Konzentration des gefärbten Anteils b sind in Spalte 5 der am Schlusse folgenden Tabelle 16 angegeben. Die Menge a des insgesamt zugesetzten Phenolphtaleins findet sich in Spalte 4; dieselbe wurde bestimmt durch Zusatz einiger Tropfen einer 1/10

normalen alkoholischen Lösung aus einer kleinen Pipette, welche 0,5 ccm faßte und es gestattete, 0,01 ccm abzulesen. Die während einer Versuchsreihe eintretende Volumvermehrung der Gesamtflüssigkeitsmenge konnte (wie oben angegeben) am Kolbenhals abgelesen werden. Die dadurch erforderlichen Korrekturen sind an den angegebenen Werten bereits angebracht.

Die Versuchstemperatur wurde konstant auf 21,5° gehalten, was sich durch schwach vorgewärmtes fließendes Wasser unschwer erreichen ließ. Bei 21,5° kann die Dissoziationskonstante des Wassers $H^{\cdot} . OH' = 10^{-14}$ gesetzt werden[13]. Die in Spalte 3 verzeichneten Werte für $H^{\cdot}$ wurden unter Benutzung dieses Wertes aus den gemessenen OH'-Konzentrationen berechnet. Zur Bestimmung der OH'-Konzentration ließ sich die Reststrommethode in zweierlei Weise benutzen. Einerseits wurde vor Beginn jeder Messungsreihe festgestellt, ob die Lösung auch tatsächlich neutral war. In einigen Fällen war das nicht ganz der Fall; es wurden dann einige Tropfen äußerst verdünnter Säure oder Lauge hinzugegeben, bis die bekannten Werte der neutralen Stromspannungskurve wieder erreicht waren. Erst dann erfolgte der Zusatz der alkoholischen Phenolphtaleinlösung. Die Werte der Stromspannungskurve wurden dadurch nicht verändert, solange die Konzentration des insgesamt zugesetzten Phenolphtaleins nicht größer als $3 . 10^{-5}$ war; bei einigen Versuchen, mehr zuzusetzen, machte sich ein störender Einfluß (offenbar des Alkohols) auf die Elektroden geltend.

---

13. Vergl. die Angaben von Sörensen, Biochem Zeitschr. 21 S. 163 und folgende (1909).

Zu dieser sicher vollkommen neutralen Lösung wurden dann abgemessene Mengen n/100 $Ba(OH)_2$ zugesetzt; die hieraus berechneten Konzentrationen der OH′ sind in Spalte 1 angegeben.

Ein zweiter Wert für die so erreichte OH′-Konzentration wurde mittels der Reststrommethode gewonnen. Nach jedem neuen Zusatz wurde eine Stromspannungskurve aufgenommen. Es zeigte sich, daß die mit 0,02 Volt aufgenommenen Stromstärkewerte vollkommen linear mit der OH′-Konzentration anstiegen. Aus den Werten für I bei den OH′-Konzentrationen 2 und $3 . 10^{-5}$ ergab sich die empirische Beziehung

$$OH' = \frac{I}{4{,}25} + 1{,}115,$$

wo I die am Galvanometer abgelesene Stromstärke in Sc.-Teilen ist. Es sei noch einmal betont, daß diese Beziehung gemäß den Betrachtungen über die Reststrommethode im allgemeinen natürlich nur gilt, solange Elektrodenoberfläche und Rührgeschwindigkeit unverändert bleiben. Unter dieser Voraussetzung aber gibt sie sehr befriedigende Resultate. In dem ganzen Bereich der benutzten Lösungen stimmen die in Spalte 2 verzeichneten OH′-Werte sehr gut mit den aus den Zusätzen zum neutralen Elektrolyten berechneten in Spalte 1 überein. Infolge der größeren Empfindlichkeit sind dabei die Reststromwerte zweifellos die genaueren; sie wurden zur Berechnung der H′-Werte (gemäß der Gleichung $H' = \frac{10^{-14}}{OH'}$) in Spalte 3 verwendet.

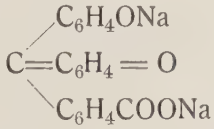
Daß für saure Lösungen, wo es sich um eigentliche Restströme handelt, auch beliebige H·-Konzentrationen infolge ihrer linearen Abhängigkeit von den Reststromwerten aus diesen sich berechnen lassen, ist oben gezeigt worden. Bei den dabei verwendeten Spannungen sind in alkalischen Lösungen infolge des logarithmischen Ansteigens der Stromspannungskurven die I.-Werte so hoch, daß stets Polarisation der großen Elektrode eintritt und genaue Messungen der Stromstärke unmöglich sind. Daß es bei den hier betrachteten Messungen dann doch gelang, zu befriedigenden Resultaten zu kommen, scheint die Verwendbarkeit der Reststrommethode zu erhöhen. Namentlich eignet sie sich grade für solche Fälle, wo es sich darum handelt, möglichst rasch und exakt in gleichartigen Lösungen wechselnde H·-Konzentrationen zu messen.

Versuche, in ähnlicher Weise ein Beispiel für die Anwendbarkeit der Methode auf saurem Gebiet zu geben, wo die Empfindlichkeit noch etwas größer ist, scheiterten leider. Die Absorption des zu diesem Zweck untersuchten Nitrophenols ist nämlich im sichtbaren Teil des Spektrums zu gering, um mit der vorhandenen Versuchsanordnung genügend exakte Werte für die Menge des gefärbten Anteils zu erhalten. Ueberdies wären hier neue Resultate nicht zu erwarten gewesen, da die große Zahl der auf saurem Gebiet vorgenommenen Messungen die Anwendbarkeit der Methode genügend erwiesen hat.

Was nun die Verwendung der Messungen für die Berechnung der Dissoziationskonstante anbetrifft, so sei mit einigen Worten auf die Entwickelung der Ansichten auch vom organisch-chemischen Standpunkt eingegangen.

Die Meinungen darüber, welche Gruppe innerhalb des Phenolphtaleinmoleküls die rote Farbe der alkalischen Lösung bedingt, haben gewechselt. Festbestehen blieb jedoch die Auffassung, daß die Aenderung der Farbe durch eine wesentliche Aenderung der Konstitution des Moleküls bedingt sein müsse. Besonders die neueren Arbeiten von Hantsch (vergl. Nernst, Theor. Chemie VI, S. 533) haben klar gezeigt, daß die Farbänderung des Phenolphtaleins nicht durch die Dissoziation als solche, sondern durch die gleichzeitig erfolgende Konstitutionsveränderung bedingt wird. Auf dieser Ansicht fußen auch die Arbeiten von Stieglitz[14] und Hildebrand[15].

Für die Konstitution des gefärbten Phenolphtaleinsalzes hat schon Friedländer[16] die Formel aufgestellt:



wo die chinoide Gruppe die Ursache der Farbänderung ist.

A. v. Baeyer, der anfangs an der Laktonformel des ungefärbten Phenolphtaleins auch für das gefärbte Molekül festhielt, hat in einer neueren Arbeit[17] besonders durch den Vergleich mit dem Benzaurin, dessen Spektrum ganz mit dem des Phenolphtaleins übereinstimmt, die chinoide Formulierung des gefärbten Phenolphtaleins völlig sichergestellt und zugleich gezeigt, daß es ein zweibasisches Salz sein müsse.

---

14. Journ. americ. Chem. Soc. **25**, 1112 (1903).
15. loc. cit.
16. Berichte **26**, 172 (1893).
17. Liebig Annalen, **354** 152 (1907).

In einer ausführlichen Arbeit beschäftigt sich auch Acree[18] mit dieser Frage und weist auf Grund der Baeyerschen Ansichten nach, daß die Folgerungen von Stieglitz, auf denen auch Hildebrand fußt, für das Phenolphtalein als eine einbasische Säure nicht richtig sein können.

Wie dies auch Wegscheider hervorgehoben hat, ist es vielmehr unbedingt notwendig, die Dissoziation bezw. Hydrolyse mit zwei Konstanten darzustellen. Die Meinung Mac Coys[19], daß die Dissoziation der H·-Ionen Phenol-Gruppe unter Umständen vernachlässigt werden könne, ist unzutreffend, weil, wie sich im folgenden zeigt, beide Konstanten von gleicher Größenordnung sind.

Bezeichnen wir wie oben die Konzentration der anfangs zugesetzten Phenolphtaleinmenge mit a, die Konzentration des bei dem ersten Dissoziationsvorgang entstehenden einwertigen Ions mit X, so müssen folgende Gleichungen bestehen:

$$\text{I} \quad \frac{X \,.\, H^{\cdot}}{a - b - X} = k_1$$

$$\text{II} \quad \frac{b \,.\, H^{\cdot}}{X} = k_2$$

In dieser Formulierung ist die (auch von Wegscheider gemachte) Annahme enthalten, daß das zuerst entstehende einwertige Ion ungefärbt sei. Eine getrennte Messung der beiden Ionen ist für alle kolorimetrischen Methoden unmöglich; ob deshalb für sie diese Annahme nicht größere Fehler bedingt, ist wohl zweifelhaft. Wahrscheinlich käme

18. Americ. chem. Journal **39**, 543 (1908).
19. Americ. chem. Journal **31**, 504 (1904).

dem zunächst entstehenden Ion eine schwach orange Farbe zu. Bei den Messungen mittels des Spektrophotometers wird der mögliche Fehler wesentlich geringer, da sicherlich die Absorption der roten Ionen für die grüne Ca-Linie außerordentlich viel stärker ist als für etwaige gelbe Ionen. Eine Entscheidung dieser Frage kann nur auf Grund organisch-chemischer Untersuchungen erfolgen; bisher scheint der von Acree[20] besonders deutlich ausgesprochenen Meinung, der Vorgang verlaufe so, daß zuerst die Aufspaltung des Laktonringes und damit die Bildung des Carbonsäuresalzes bezw. -ions erfolgt, nicht widersprochen zu sein. Die geringe Färbung dieses einwertigen Ions würde nach Acree dann erst durch den Ersatz des Phenolwasserstoffs bezw. durch die Bildung des zweiwertigen Ions zur charakteristischen Phenolphtaleinfarbe vertieft[21].

Die Berechnung auf Grund der Gleichungen I und II liefert durchaus befriedigende Werte und zeigt zugleich die Ursachen für die verschiedenen Resultate der früheren Untersuchungen.

Die Gleichungen waren:

$$\text{I. } \frac{X \cdot H'}{a - b - X} = k_1; \quad \text{II. } \frac{b \cdot H'}{X} = k_2$$

20. loc. cit.

21. Vergl. zu der ganzen Frage besonders die erst nach Abschluß dieser Arbeit erschienene Monographie von Thiel über den Stand der Indikatorenfrage (Sammlung chemisch und chemisch-technischer Vorträge). Die Frage nach der Konstitution der verschiedenen Phenolphtaleinsäuren kann danach noch nicht als abgeschlossen gelten, im besondern verliert auch die Acreesche Hyothese an Wahrscheinlichkeit. Wie schon oben betont, können die hier vorliegenden Messungen auch nur beweisen, daß man jedenfalls zwei Indikationskonstanten anzunehmen hat und daß sich die Rechnung unter der Annahme durchführen läßt, daß das zuerst entstehende Ion ungefärbt ist.

Die von Hildebrand verwendete Gleichung lautet in dieser Bezeichnungsweise

$$\text{III.} \quad \frac{b \cdot H}{a - b} = k'$$

X aus I ausgedrückt ergibt

$$\text{IV.} \quad X = \frac{k_1 (a - b)}{H \cdot + k_1}$$

Man sieht, daß, sobald $H \cdot$ neben k_1 verschwindet, $X = a - b$ und demgemäß Gleichung II mit III identisch wird. Die bei hinreichend kleinem $H \cdot$ nach Gleichung III berechnete Konstante muß deshalb gleich dem k_2 der Gleichung II sein. Wie sich aus Spalte 8 ergibt, ist das in der Tat der Fall; die nach Gleichung III berechneten Konstanten steigen mit abnehmendem $H \cdot$ regelmäßig an und erreichen schließlich den Wert von k_2.

Zur Berechnung von X aus Gleichung IV ist der Wert von k_1 zu bestimmen. Durch Probieren ergab er sich zu $k_1 = 1{,}3\ 10^{-10}$. Aus der von Wegscheider für den analogen Fall angenommenen Hydrolysenkonstante würde sich ein 10mal größerer Wert ergeben, doch betont Wegscheider das Ungewisse dieser Annahme. Die Uebereinstimmung ergibt sich aus Spalte 9. Hier wurde k_1 aus Gleichung II unter Benutzung der entsprechenden x-Werte aus Spalte 7 berechnet. Als Mittel von 31 Messungen ergibt sich $k_2 = 1{,}83.10^{-10}$, während Hildebrand $k' = 1{,}7.10^{-10}$ fand. Die Uebereinstimmung erscheint besonders befriedigend, wenn man bedenkt, daß Hildebrands Wert eher etwas zu niedrig sein müßte, weil die Bedingung $X = a - b$ doch nur annähernd erfüllt war.

Die Differenzen der einzelnen Werte in Spalte 9 sind nicht unbeträchtlich, aber unregelmäßig. Die größte Fehlerquelle ist wohl bei der Messung von a zu suchen. Die Zugabe so geringer Mengen aus einer Pipette war trotz aller Sorgfalt leicht etwas ungenau. Versuche, diese Fehlerquelle durch Anwendung verdünnterer alkoholischer Phenolphtaleinlösungen oder durch Erhöhung der Phenolphtalein-Konzentration in der Lösung auszuschalten, scheiterten wegen des störenden Einflusses des Alkohols auf die Färbung wie auf die H·-Messung.

Zwei Umstände bedürfen vielleicht noch der Erwähnung. Die zuletzt behandelte Berechnungsweise ergibt $k_2 > k_1$, während das Umgekehrte häufiger beobachtet wurde. Da der Unterschied aber nicht sehr groß ist und ferner k_1 ja nicht eigentliche Dissoziationskonstante, sondern zugleich durch die die Dissoziation begleitende Umlagerung bedingt ist, ist diese Art der Berechnung vielleicht zweckmäßig.

Ferner fanden Wegscheider und ich, daß der Grenzwert für k′ bei der Berechnung nach Gleichung III erreicht wird, sobald das Verhältnis OH′/a > 2 ist, während dieses Verhältnis bei Hildebrand stets wesentlich kleiner als 2 bleibt. Dieser scheinbare Widerspruch erledigt sich dadurch, daß für Wegscheider und mich die Menge des überhaupt vorhandenen Alkalis gleich der OH′-Konzentration ist, während bei Hildebrand das undissoziierte NH_4OH auch zu berücksichtigen ist und vermutlich die Färbung sekundär beeinflußt. Hierin ist es auch begründet, daß Hildebrand den Gegenwert von k_2 in einem weit größeren Gebiet erreicht. Ein analoger Einfluß zeigt sich ebenso deutlich in den Versuchen Mac Coys, der zunächst mit

$Ba(OH)_2$, dann ebenfalls mit dem NH_4Cl — NH_4OH-Gemisch arbeitete.

Die Berechnung der beiden Dissoziationskonstanten ist, wie oben gezeigt, an die Gültigkeit bestimmter Vorstellungen über die Art der Umlagerung geknüpft.

Eine Vereinfachung der Betrachtung ist es, aus den gemessenen Werten nur eine Gleichgewichtskonstante für den Vorgang

zu berechnen. Im Sinne der obigen Bezeichnungsweise hat man dann zu schreiben

$$\frac{b \cdot H^2}{a - b} = K$$

und macht sich dadurch von allen noch immer willkürlichen Annahmen über den Mechanismus der Dissoziationsorgane frei. Die hiernach berechneten Werte für K finden sich in Spalte 11 der Tabelle. Ihre Schwankungen sind im Bereich der möglichen Versuchsfehler, lassen jedoch einen geringen Gang erkennen. In jedem Fall liefern sie den sicheren Beweis dafür, daß das gefärbte Phenolphtalein sich wie eine zweibasische Säure verhält.

Zusammenfassung.

1. Es wurde untersucht, welche Bedingungen sich aus den Reststromgleichungen für die Bestimmung des Neutralitätspunktes aus der Intensität des Grenzstroms ergeben.

2. Die angegebene Versuchsanordnung ermöglichte es, in Lösungen starker Säuren und Basen bei Anwesenheit überschüssigen Neutralsalzes den Neutralitätspunkt zu finden. Innerhalb des Gebiets vollständiger Dissoziation läßt sich die Konzentration der H·-Ionen aus der Grenzstromintensität ohne weiteres berechnen. Einer Aenderung der H·-Konzentration von 10^{-6} bis $4 . 10^{-6}$ entsprach ein Unterschied der Grenzstromintensität von etwa $1 . 10^{-7}$ Amp.

3. In Lösungen schwacher Säuren und Basen liefert die Methode weniger exakte Resultate. Ist das Neutralsalz hydrolytisch gespalten, so läßt sie sich überhaupt nicht mehr verwenden.

4. Die Reststrommethode wurde zur Bestimmung der Dissoziationskonstante des Phenolphtaleins angewandt. Der Dissoziationsvorgang beim Farbumschlag des Phenolphtaleins kann nur als der einer zweibasischen Säure betrachtet werden. Damit ist auch die Unstimmigkeit verschiedener früherer Messungen erklärt.

Die Spalten der Tabelle 16 enthalten:

1. OH′ berechnet aus der zugesetzten Menge.
2. OH′ berechnet aus den Reststromwerten.
3. H· berechnet aus 2 für t = 21 °.
4. a Menge des insgesamt zugesetzten Phenolphtaleins.
5. b Menge des gefärbten Phenolphtaleins.
6. a—b Menge des ungefärbten Phenolphtaleins.
7. $X = \frac{k_1 (a - b)}{k + H^{\cdot}}$ Menge des ungefärbten Ion ($k_1 = 1{,}3 \cdot 10^{-10}$)
8. $k' 10^{-10} = \frac{H^{\cdot} b}{a - b}$ (Hildebrands Gleichung)
9. $k_2 10^{-10} = \frac{H \cdot b}{X}$
10. Abweichungen vom Mittelwert $k_2 = 1{,}83 . 10^{-10}$.
11. $K\, 10^{-20} = \frac{b \cdot H_2}{b - b}$
12. Abweichungen vom Mittelwert $K = 1{,}46 . 10^{-20}$.

Tabelle XVI.

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Nr.	$OH' 10^{-5}$	$OH' 10^{-5}$	$H' 10^{-10}$	$a\ 10^{-6}$	$b\ 10^{-6}$	$(a-b) 10^{-6}$	$X\ 10^{-6}$	$k' 10^{-10}$ nach Hildebrand	$k 10^{-10}$	Abweichung v. Mittelwert	$K 10^{-20}$	Abweichung v. Mittelwert
1	0,70	—	12,30	18,0	0,36	17,64	1,80	0,28	2,46	+ 0,63	3,00	+ 1,54
2	1,00	—	10,00	12,0	0,34	11,66	1,34	0,29	2,50	+ 0,67	2,80	+ 1,34
3	1,00	—	10,00	20,0	0,22	19,78	2,30	0,12	0,98	— 0,85	1,13	— 0,33
4	1,20	—	8,30	12,0	0,34	11,66	1,58	0,24	1,78	— 0,05	1,99	+ 0,53
5	1,20	—	8,30	27,3	0,43	26,57	3,50	0,12	1,10	— 0,73	1,26	— 0,20
6	1,50	—	6,45	18,0	0,79	17,21	3,30	0,29	1,56	— 0,20	1,90	+ 0,44
7	2,00	2,00	6,25	27,3	1,04	25,96	4,62	0,17	1,41	— 0,41	1,57	+ 0,11
8	2,26	2,25	4,45	12,0	0,84	11,16	2,54	0,31	1,47	— 0,36	1,43	— 0,03
9	2,69	2,40	4,16	20,0	1,21	18,79	4,50	0,27	1,13	— 0,70	1,19	+ 0,27
10	2,20	2,41	4,15	12,0	1,34	11,64	2,40	0,52	2,31	+ 0,48	2,14	+ 0,68
11	3,20	3,00	3,34	11,9	1,74	10,16	2,81	0,57	2,03	+ 0,20	1,62	+ 0,16
12	3,00	3,00	3,34	11,2	1,41	9,79	2,78	0,48	1,70	— 0,13	1,61	+ 0,15
13	3,00	3,00	3,33	12,0	1,65	10,35	3,00	0,55	1,84	+ 0,01	1,77	+ 0,21
14	3,40	3,40	2,94	19,8	2,35	17,45	5,20	0,40	1,28	— 0,55	1,13	+ 0,33
15	3,80	3,70	2,70	11,9	2,29	9,61	3,14	0,64	1,96	+ 0,13	1,72	+ 0,26
16	3,60	3,70	2,70	11,6	2,13	9,47	3,08	0,61	1,87	+ 0,04	1,64	+ 0,18
17	4,80	4,88	2,08	28,0	5,59	22,41	8,70	0,48	1,34	— 0,49	1,09	— 0,37
18	5,00	4,92	2,03	20,5	4,25	16,25	6,30	0,58	1,38	— 0,45	1,08	— 0,38
19	5,00	5,10	1,95	11,0	3,05	7,95	3,15	0,76	1,90	+ 0,07	1,46	+ 0,00
20	5,20	5,10	1,95	11,9	3,20	8,70	3,48	0,72	1,79	— 0,04	1,40	— 0,06
21	6,00	5,60	1,78	18,5	6,10	13,40	7,80	0,78	1,39	— 0,44	1,59	+ 0,13
22	7,00	6,65	1,50	20,5	7,90	12,60	5,85	1,03	2,00	+ 0,17	1,41	— 0,05
23	6,80	—	1,47	28,0	11,00	17,00	8,00	0,86	1,90	+ 9,17	1,39	— 0,66
24	7,60	7,50	1,33	19,1	7,29	11,81	5,80	0,90	1,68	— 0,15	1,10	— 0,36
25	8,40	8,40	1,19	11,8	5,79	6,01	3,18	1,14	2,16	+ 0,33	1,36	— 0,10
26	9,20	9,10	1,10	20,5	10,30	10,20	5,65	1,31	2,00	+ 0,17	1,22	— 0,24
27	9,00	9,12	1,09	20,0	9,95	10,05	5,60	1,20	1,94	+ 0,11	1,18	— 0,28
28	11,20	11,70	0,89	19,1	10,25	8,85	4,95	1,13	1,78	— 0,05	0,91	— 0,61
29	12,00	12,10	0,83	20,5	13,00	7,50	4,55	1,78	2,35	+ 0,52	1,18	— 0,28
30	12,30	12,50	0,80	20,5	12,70	7,80	4,50	1,68	2,23	+ 0,40	1,05	— 0,41
31	13,60	13,60	0,74	19,2	12,70	6,45	4,10	1,70	2,28	+ 0,45	1,07	— 0,39
								Mittel	1,83		1,46	

Die vorliegende Arbeit wurde im physikalisch-chemischen Institut der Universität Berlin ausgeführt.

Es sei mir gestattet, Herrn Prof. Nernst, meinem hochverehrten Lehrer, für sein gütige und fördernde Anregung, sowie für sein mir stets erwiesenes Wohlwollen und sein reges Interesse an dem Fortgang der Arbeit meinen aufrichtigsten Dank auszusprechen. Zu lebhaftem Dank bin ich auch Herrn Dr. Eucken verpflichtet.

Lebenslauf.

Ich, Ludwig Remigius Fresenius, evang. Konf., wurde geboren am 2. Februar 1886 als Sohn des Professors Dr. Wilhelm Fresenius zu Wiesbaden.

Daselbst besuchte ich das Kgl. humanistische Gymnasium, das ich Ostern 1905 mit dem Zeugnis der Reife verließ, um mich dem Studium der Chemie zu widmen. Von Ostern 1905 bis Herbst 1906 arbeitete ich im chemischen Laboratorium Fresenius zu Wiesbaden. Im Herbst 1906 bezog ich die Universität München, wo ich im November 1907 das Verbandsexamen bestand. Vom 1. X. 1908 bis 1. X. 1909 genügte ich meiner Dienstpflicht beim Thüringischen Ulanenregiment Nr. 6 in Hanau. Seit Michaelis 1909 bin ich an der Kgl. Universität zu Berlin immatrikuliert und arbeite unter der Leitung von Herrn Geheimrat Nernst im physikalisch-chemischen Institut der Universität.

Meine Promotionsprüfung fand am 18. Mai 1911 statt.

Meine Lehrer waren die Herren Professoren: v. Baeyer, Dimroth, von Groth, Hertwig, K. A. Hofmann, Nernst, Planck, Röntgen, Rubens.

Allen diesen meinen hochverehrten Lehrern bin ich zu großem Dank verpflichtet.